

Sicherheitsforschung und Reaktortechnik (IEK-6)

Wechselwirkung mobilisierter Radionuklide mit sekundären Phasen in endlagerrelevanten Formationswässern

*H. Curtius, G. Kaiser, Z. Paparigas, B. Hansen, A. Neumann,
M. Klinkenberg, E. Müller, H. Brücher, D. Bosbach*

Wechselwirkung mobilisierter Radionuklide mit sekundären Phasen in endlagerrelevanten Formationswässern

*H. Curtius, G. Kaiser, Z. Pappas, B. Hansen, A. Neumann,
M. Klinkenberg, E. Müller, H. Brücher, D. Bosbach*

Berichte des Forschungszentrums Jülich; 4333
ISSN 0944-2952
Sicherheitsforschung und Reaktortechnik (IEK-6)
Jül-4333

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461 61-5220 · Telefax: 02461 61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Wechselwirkung mobilisierter Radionuklide mit sekundären Phasen in endlagerrelevanten Formationswässern

Abschlussbericht

H. Curtius, G. Kaiser, Z. Paparigas, B. Hansen, A. Neumann, M.
Klinkenberg, E. Müller, H. Brücher, D. Bosbach

Forschungszentrum Jülich, Institut für Energieforschung, IEF-6
Sicherheitsforschung und Reaktortechnik

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft und Technologie unter dem Förderkennzeichen 02 E10357 gefördert. Die Arbeiten wurden im Zeitraum von 01.04.2007 bis 31.03.2010 im Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Problemstellung und Ziele.....	3
2	Auslaugversuche.....	5
2.1	Allgemeines	5
2.2	Auslaugversuche mit bestrahlten FR-BE in endlagerrelevanten Formationswässern.....	5
2.2.1	Experimentelle Durchführung	5
2.2.2	Ergebnisse.....	8
2.2.3	Zusammenfassung.....	14
2.3	Auslaugversuche mit unbestrahlten FR-BE in endlagerrelevanten Formationswässern.....	16
2.3.1	Experimentelle Durchführung	16
2.3.2	Ergebnisse.....	17
2.3.3	Zusammenfassung.....	19
3	Sekundäre Phasen	20
3.1	Allgemeines	20
3.2	Aufarbeitung der sekundären Phasen	20
3.3	Ergebnisse.....	21
3.3.1	Bilanzierung der Elemente in der Lösung und in den sekundären Phasen	21
3.3.2	Ergebnisse Korngrößenfraktionierung	23
3.3.3	Ergebnisse REM.....	24
3.3.4	Röntgenbeugungsuntersuchungen.....	35
3.4	Zusammenfassung	54
3.5	Langzeitstabilität der sekundären Phasen.....	55
3.5.1	Allgemeines.....	55

3.5.2	Experimentelle Durchführung zur Bestimmung der Löslichkeiten	56
3.5.3	Ergebnisse zu den Löslichkeiten	56
3.5.4	Bestimmung der Löslichkeitskonstanten für den Mg-Al-LDH und für den Mg- Al-Eu-LDH	60
3.5.5	Zusammenfassung	64
4	Inkorporations- und Sorptionsuntersuchungen	67
4.1	Allgemeines	67
4.2	Inkorporationsuntersuchungen	69
4.2.1	Allgemeines	69
4.2.2	Der Mg-Al-LDH Typ	70
4.2.3	Der Mg-Al-Eu-LDH Typ	75
4.2.4	Der Mg-Al-Sm-Typ	78
4.2.5	Der Mg-Al-Cr-Typ	80
4.2.6	Der Mg-Al-Zr-Typ	83
4.2.7	Der Mg-Al-Hf-LDH-Typ	85
4.2.8	Zusammenfassung	88
4.3	Sorptionsuntersuchungen	89
4.3.1	Allgemeines	89
4.3.2	Experimentelle Durchführung	94
4.3.3	Ergebnisse für die Sorption der anionischer Radionuklidspezies	99
4.3.4	Zusammenfassung für die Sorption der anionischen Radionuklidspezies an den unterschiedlichen LDH-Typen	114
4.3.5	Ergebnisse für die Sorption der kationischen Radionuklidspezies	116
4.3.6	Zusammenfassung für die Sorption der kationischen Radionuklidspezies an den unterschiedlichen LDH-Typen	135
5	Zusammenfassung und Ausblick	137

6	Anhang.....	140
6.1	Abbildungsverzeichnis.....	140
6.2	Tabellenverzeichnis	145
6.3	Literaturverzeichnis.....	147
6.4	Abkürzungen	152
6.5	Liste aller verwendeten Chemikalien und Geräte	153
6.6	Unbestrahlte Brennelement-Abschnitte.....	155
6.7	Herstellung und Zusammensetzung der verwendeten Salzlauge, des Granitwassers und des Tonporenwassers	155
6.7.1	Lauge 2 (MgCl ₂ -reiche Lauge)	155
6.7.2	Granitwasser (Äspö-Wasser)	156
6.7.3	Tonporenwasser (Mont-Terri Opalinustonwasser)	156
6.8	Detaillierte Beschreibung zur Aufarbeitung der sekundären Phasen	157
6.9	Analytische Verfahren.....	161
6.9.1	Probenvorbereitung in den Heißen Zellen	161
6.9.2	Bestimmung der Radionuklide ^{134/137} Cs, ⁶⁰ Co, ^{154/155} Eu, ¹⁴⁴ Ce.....	161
6.9.3	Bestimmung von ⁹⁰ Sr.....	161
6.9.4	Bestimmung von ⁹⁹ Tc.....	162
6.9.5	Bestimmung von ³ H.....	162
6.9.6	Bestimmung der alpha-Nuklide	163
6.10	Bestrahlte Brennelemente.....	166
6.10.1	Metallischer UAl _x -Al-Brennstoff-Typ.....	167
6.10.2	Uransilizid-Brennstoff-Typ.....	168

Aus dem vorliegenden Bericht „Wechselwirkung mobilisierter Radionuklide mit sekundären Phasen in endlagerrelevanten Formationswässern“ mit dem Förderkennzeichen FZK 02 E 10357, der im Zeitraum vom 01.04.2007 bis 31.03.2010 durchgeführt wurde, sind folgende Ergebnisse zu entnehmen:

Ergebnisse aus den Korrosionsexperimenten mit bestrahlten FR-Kernbrennstoffen (UAl_x -Al und U_3Si_2 -Al-Dispersionsbrennstoffe) in MgCl_2 -reicher Salzlauge als auch in Tonporenwasser und in Wasser aus kristallinem Gestein zeigten, dass diese Kernbrennstoffe innerhalb der dreieinhalbjährigen Versuchsphase vollständig korrodierten. Für die Sicherheitsanalyse würde dies bedeuten, dass von einer instantanen Auflösung des Brennstoffes ausgegangen werden kann (die ermittelten Korrosionsraten sind im Vergleich zu den für LWR-Kernbrennstoff bestimmten Korrosionsraten um mindestens 3 Größenordnung höher). Durch diese Auflösung wird das in der Brennstoffmatrix vorhandene Radionuklidinventar ebenfalls instantan freigesetzt. In Lösung konnte das vollständige im Brennstoff vorhandene Inventar an Cäsium und Strontium detektiert werden, d.h. diese Elemente liegen mobil vor. Die Actiniden, die für die Endlagerung sicherheitsrelevante Elemente darstellen, wurden als immobile Spezies identifiziert. Diese Immobilisierung kann zum einen durch Bildung eigener Feststoffphasen und zum anderen durch Sorptionsprozesse an den vorliegenden Korrosionsprodukten (sekundären Phasen) erklärt werden. Aufgrund der ermittelten molaren Löslichkeit für Uran kann davon ausgegangen werden, dass $\text{U}(\text{OH})_4$ (am) als sekundäre, löslichkeitsbestimmende Phase vorliegt. Für Am zeigte sich, dass die bestimmte molare Löslichkeit nicht nur durch die löslichkeitsbestimmende Festphase $\text{Am}(\text{OH})_3$ (am) bestimmt wird, sondern das zudem Rückhalteprozesse an den Korrosionsprodukten stattfinden. Für den U_3Si_2 -Al-Kernbrennstoff wurden um eine Größenordnung höhere molare Löslichkeiten für die Actiniden bestimmt werden. Dieses Verhalten kann durch das Vorliegen von Uran/Silizium haltiger Phasen bedingt sein. Wie diese Ergebnisse zeigen, fungieren die sekundären Phasen als Radionuklidsenke. Im Folgenden wurde versucht Phasenbestandteile zu identifizieren, thermodynamisch zu beschreiben und auf molekularer Ebene die Rückhalteprozesse aufzuklären.

Bislang gelang erstmals die Charakterisierung der kristallinen Bestandteile für das System UAl_x -Al in MgCl_2 -reicher Lauge. Nach einer Korngrößenfraktionierung und damit verbundener Phasenanreicherung konnte in der Fraktion kleiner $2\mu\text{m}$ ein Lesukit als kristalliner Hauptbestandteil identifiziert werden. Dieser Lesukit wandelt sich in Wasser zu unterschiedlichen Aluminiumhydroxidverbindungen (Bayerit, Nordstrandit, Gibbsit) um.

In den Fraktionen größer $2\mu\text{m}$ macht der Mg-Al-LDH den kristallinen Hauptbestandteil aus. In dieser Fraktion befinden sich neben elementarem Eisen auch die eisenhaltigen

Sekundärphasen. (Akaganeit, Lepidokrokit). Das Vorhandensein einer LDH-Verbindung, die aus Eisen-II als auch aus Eisen-III-Ionen besteht (green rust) kann nicht ausgeschlossen werden. Neben den kristallinen Anteilen machen die amorphen Anteile ca. 50 % aus. In dieser amorphen Fraktion wird Uran als $U(OH)_4$ (am) vermutet.

In der vorangegangenen Projektphase wurde bereits eine selektive Synthese des Mg-Al-LDHs entwickelt. In dieser Projektphase gelang es, die Löslichkeiten dieser Verbindung als auch eines LDHs, in dem partiell Aluminium gegen Europium ausgetauscht wurde, in den endlagerrelevanten Formationswässern ($MgCl_2$ -reicher Lauge und Tonporenwasser) zu bestimmen. Beide LDH-Typen sind in diesen Lösungen stabil. Zudem konnten die Löslichkeitsprodukte dieser Verbindungen in einer einmolaren $MgCl_2$ -Lösung ermittelt werden, d.h. die ersten thermodynamischen Parameter zur Beschreibung der Langzeitstabilität liegen vor.

Erfolgreich konnte erstmals gezeigt werden, dass 10 mol Prozent des trivalenten Aluminiums durch trivalente als auch durch tetravalente Metallkationen im Kristallgitter ausgetauscht werden können. Besonders hervorzuheben ist, dass im Vergleich zu dem Aluminium-III-Kation (0,51 Angström) sogar ein Einbau des extrem großen Europium-III-Kations (0,95 Angström) möglich ist.

Das Sorptionsvermögen der synthetisierten Mischkristall-LDH-Verbindungen für in anionischer als auch in kationischer Form vorliegenden Radionuklidspezies wurde dem des „reinen“ Mg-Al-LDH gegenübergestellt. Die synthetisierten Mischkristall-LDH-Verbindungen übten in den statisch durchgeführten Sorptionsuntersuchungen sowohl für in anionischer als auch für in kationischer Form vorliegende Radionuklidspezies höhere Rückhaltungen aus. Die Rückhaltemechanismen konnten als Ionenaustauschprozesse identifiziert werden. Über die theoretisch bestimmten Werte der Anionenaustauschkapazität als auch über die experimentell ermittelten Werte für die Kationenaustauschkapazitäten kann im Hinblick auf die Endlagerung gefolgert werden, dass die sich bildende Menge an Mg-Al-LDH ausreichend ist, um die gesamte im Brennstoff vorhandene Menge an Radionuklidspezies zu binden.

From the present report „Wechselwirkung mobilisierter Radionuklide mit sekundären Phasen in endlagerrelevanten Formationswässern“ with the code number FZK 02 E 10357, carried out in the time period 01.04.2007 till 31.03.2010 the following results can be withdrawn:

Results from corrosion experiments with irradiated research reactor fuels (UAl_x -Al and U_3Si_2 -Al dispersed fuel) in $MgCl_2$ -rich brine, in clay pore water and in granite water showed that these fuels corroded completely in the three and a half year test period. With respect to the safety analysis this means that these fuel types corroded instantaneously (the corrosion rates determined are of three orders of magnitude higher

as for LWR fuel). Due to the complete corrosion of the fuel matrix the radionuclide inventory is released instantaneously as well. In solution the complete inventories of Cs and Sr were detected and that means these elements are mobile species. The actinides which represent repository relevant radionuclides were classified as immobile species. The immobilization can be explained by formation of own solid phases or by sorption processes on corrosion products (secondary phases). Due to the determined molar solubility of uranium, we suppose that the amorphous phase $\text{U}(\text{OH})_4$ is the solubility controlling secondary phase. The determined molar solubility of Am can not be determined only by the amorphous $\text{Am}(\text{OH})_3$ secondary phase only, sorption processes on corrosion products must be taken into account as well. For the used U_3Si_2 -Al-fuel type the determined molar solubilities for the actinides were one order of magnitude higher. This can be due to the formation of solid uranium/silicium phases. From these results it can be concluded that the secondary phases act as sink for radionuclides. Therefore it was aspired to identify components of the secondary phases, to give a thermodynamic description of these components and to describe the retention mechanism at a molecular level.

Up to now the identification of the crystalline components has been achieved for the system UAl_x -Al in MgCl_2 -rich brine. After a grain size fractionation a lesukit was detected in the $2\mu\text{m}$ size fraction as main component. In water the lesukit alter to various aluminium hydroxides (bayerite, nordstrandite, gibbsite). In the fractions larger than $2\mu\text{m}$ the main component was a Mg-Al-LDH (Mg-Al-layered double hydroxide). In this fraction elemental iron as well as the iron containing corrosion products are present. Also the presence of green rust (iron-II and iron-III LDH) can not be ruled out. Besides the crystalline parts about 50 weight % of an amorphous part is present.

In the past project a selective synthesis of a Mg-Al-LDH was described. In this project the molar solubilities in repository-relevant solutions (MgCl_2 -rich brine and clay pore water) of this component and of a solid solution, in which the aluminium was partially exchanged by europium, were determined. Both LDH components were stable in these solutions. Further on the solubility products were determined in a 1 molar MgCl_2 -solution, hence the first thermodynamic parameters in order to describe the long-term stability were obtained.

A partially substitution up to 10 mol percent of the trivalent Al by other trivalent and even tetravalent metal cations in the lattice structure was achieved successfully. It should be pointed out that even the big Eu-III-cation (0,95 Å) could be incorporated by an exchange of the Al-III-cation (0,51 Å). The sorption efficiencies of these solid solutions for anionic and for cationic radionuclide species were compared to the "pure" Mg-Al-LDH component. Results from static corrosion experiments

clearly showed that the solid solutions possess higher retention capacities for the radionuclide species. Ion exchange reactions were determined as retention processes. In view of final disposal the amount of Mg-Al-LDH which can be formed is sufficient to retard the complete radionuclide inventory, which is present in the fuel. This assumption is drawn from the determined theoretical values for the anion exchange capacities and from the experimental determined value for the cation exchange capacities.

1 Einleitung

Die Menschen nutzen radioaktive Stoffe in vielfältiger Weise zum Beispiel zur Gewinnung von Strom, in der Medizin und der Industrie. Dabei fallen radioaktive Abfälle an, die wegen der mit ihnen verbundenen Gefahren sicher endgelagert werden müssen. In Deutschland ist der Staat für die Endlagerung verantwortlich. Als geeignete Lösung für die Endlagerung aller Arten radioaktiver Abfälle wird in Deutschland die Einlagerung in tiefe geologische Formationen angesehen. Als geologische Formationen kommen hauptsächlich Salz und Ton in Frage.

Für die Endlagerung unterscheidet man in Deutschland zwischen wärmeentwickelnden radioaktiven Abfällen und solchen mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung. Zu den wärmeentwickelnden radioaktiven Abfällen gehören vor allem die abgebrannten Brennelemente sowie hochradioaktive flüssige Abfälle (Spaltproduktlösungen) aus der Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente, die aufkonzentriert und in Glas eingeschmolzen werden (Glaskokillen). Der Bestand an **wärmeentwickelnden Abfällen** im Jahr 2040 wird bei einem Leichtwasserreaktorbetrieb von etwa 32 Jahren insgesamt zu ca. 22.000 m³ (dies entspricht ca. 17.200 t Schwermetall aus abgebrannten Brennelementen) ermittelt, wobei ab 2030 keine weiteren Beiträge zu erwarten sind. Die ca. 22.000 m³ setzen sich zusammen aus: ca. 18.000 m³ abgebrannten Brennelementen (BE) in Polluxbehältern, ca. 770 m³ verglasten hoch- und mittelradioaktive Abfällen und ca. 950 m³ technologischen Abfällen aus der Wiederaufarbeitung bei AREVA NC (ehemals COGEMA) (Frankreich) und Sellafield Ltd. (ehemals BNFL) (Großbritannien), ca. **130 m³ aus abgebrannten BE der Forschungsreaktoren** und ca. 2.000 m³ der ausgedienten BE des Atomversuchsreaktors Jülich (AVR) und des Thorium-Hochtemperaturreaktors in Hamm-Uentrop (THTR) /1/.

Mit Ausnahme der Forschungsreaktor-Anlagen in den neuen Bundesländern deren FR-BE aus der früheren Sowjetunion stammen und die zunächst zwischengelagert werden, haben alle deutschen Forschungsreaktoren (FR) mit regelmäßigem Ver- und Entsorgungsbedarf ihren Brennstoff (überwiegend UAl_x-Al) aus den USA bezogen. Ihre Entsorgung erfolgte anfangs in verschiedenen europäischen Anlagen (COGEMA-Marcoule, EUROCHEMIC-Mol, UKAEA-Dounreay), später in den USA (Savannah River, Idaho). Ende 1988 wurde in den USA die Wiederaufarbeitung ausländischer FR-BE aufgrund von Einsprüchen amerikanischer Umweltschutzorganisationen gestoppt. Dies führte in der Folge zur Entwicklung eines Entsorgungskonzeptes /2/ innerhalb von Deutschland („deutscher Entsorgungsweg“), bestehend aus einer langfristigen trockenen Zwischenlagerung mit anschließender direkter Endlagerung ohne Wiederaufarbeitung.

Im Sommer 1996 wurde der US-Entsorgungsweg befristet für 10 Jahre wieder geöffnet. Alle Reaktorstationen in den alten Bundesländern haben diese Möglichkeit zur Entsorgung ihres bis 30.06.2006 bestrahlten UAl_x -Al-Brennstoffs genutzt.

Derzeit sind in der Bundesrepublik Deutschland noch 3 Forschungsreaktoren mit einer thermischen Leistung größer als 5 Megawatt in Betrieb. Dies sind der BER-II-Reaktor in Berlin, der FRG-1-Reaktor in Geesthacht (Laufzeitende ist der 30.06.2010) und der FRM-II-Reaktor in München. Als Brennstoff wird heute in diesen Reaktoren Uransilizid (U_3Si_2), welches mit Aluminium verpresst wird, eingesetzt. Die bestrahlten Silizium-basierten Brennelemente aus den Forschungsreaktoren FRG-1 und BER-II haben Brennstoff mit mittlerer Anreicherung, der von den USA zurückgenommen wird. Der FRM-II Reaktor benutzt einen hochangereicherten Brennstoff und nach dem derzeitigen Entsorgungskonzept der Bundesrepublik Deutschland sollen diese Brennelemente nach einer Zwischenlagerung direkt in tiefe geologische Formationen endgelagert werden. Ergebnisse für Salzformationen, insbesondere für den Salzstock „Gorleben“ liegen aus Forschungsarbeiten, die bereits dort in den Siebziger Jahren durchgeführt wurden, vor. Im Unterschied zu den „trockenen Salzformationen“ besitzen sowohl Ton-, als auch Granitformationen ein Grundwasser. Bei der Endlagerung wärmeentwickelnder Abfälle im Steinsalz ist ein Kontakt der Abfallgebinde mit der Lösung und somit eine Mobilisierung der Schadstoffe nur bei einem unterstellten Lösungszutrittsszenario möglich. Wasser in einem Endlager bedeutet immer, dass es zur Korrosion der Abfallmatrix und somit zur Mobilisierung der Radionuklide kommen kann.

Das Institut für Energieforschung (IEF-6, Sicherheitsforschung und Reaktortechnik) beschäftigt sich seit Jahren als einzige nationale Institution mit dem Thema der sicheren Endlagerung von abgebrannten Brennelementen aus Forschungsreaktoren /3/. Dabei wurden unter reduzierenden endlagerrelevanten Bedingungen die in deutschen Forschungsreaktoren verwendeten Brennstoffe untersucht um deren Radionuklidquellterm zu bestimmen, denn dieser Radionuklidquellterm ist Grundlage der Langzeitsicherheitsanalyse. Der Radionuklidquellterm umfasst zwei Prozesse. Der erste Prozeß gibt die sofortige Freisetzung einiger Radionuklide zu dem Zeitpunkt an, wenn die Brennelementbehälter nicht mehr als technische Barriere vorhanden sind und die Brennelementmatrix direkten Kontakt mit dem vorliegenden Fluid hat. Diese Radionuklidfraktion wird als Instant Release Fraktion bezeichnet. Der zweite Prozeß beschreibt die komplexen Wechselwirkungen, die zwischen Brennstoffmatrix und Lösung stattfinden. Unter reduzierenden Bedingungen zeigte sich Urandioxid als Brennstoffmatrix sowohl in salzhaltigen als auch in carbonathaltigen Lösungen stabil ist /4/. Trotzdem findet eine oxidative Auflösung des Brennstoffes statt, denn aufgrund stattfindender Radiolyse werden oxidierende Spezies gebildet. Die oxidative Auflösung unter diesen

Bedingungen umfasst allerdings einen Zeitraum von mehreren Jahrtausenden und wird demzufolge als „Langzeitprozess“ in der Literatur beschrieben. Zudem bilden sich neue sekundäre Phasen die wiederum ein hohes Potential besitzen um die mobilisierten Radionuklide durch Sorptionsprozesse oder durch Mischkristallbildung erneut zu immobilisieren.

Die in diesem Bericht zusammengefassten Ergebnisse zeigen auf, welche Beiträge für den Radionuklidquellterm für die unterschiedlichen Brennstofftypen aus den deutschen Forschungsreaktoren nun vorliegen und an welchen Stellen noch ein Forschungsbedarf besteht.

1.1 Problemstellung und Ziele

Die Bewertung der Sicherheit eines Endlagersystems erfolgt im Rahmen einer Sicherheitsanalyse (Total System Performance Analysis). Damit soll abgeschätzt werden, ob von den endgelagerten Abfällen eine Gefährdung der Biosphäre ausgehen könnte. Als Grundlage dafür ist – neben den Instrumentarien selbst – die Kenntnis der systemimmanenten Prozesse und das Vorliegen von belastbaren Daten unabdingbar. In diesem Zusammenhang spielen die möglichen chemischen/geochemischen Reaktionen eine wichtige Rolle, die zwischen den gelagerten Abfällen, dem Wirtsgestein und wässrigen Phasen (Grundwässern) stattfinden können

Auflösevorgänge der Abfallmatrix beim Kontakt mit endlagerrelevanten Wässern stellen den Ausgangspunkt für nachfolgende Ausbreitungsmechanismen der in der Abfallform befindlichen Radionuklide dar.

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit bestand darin Forschungsreaktorbrennelemente (FR-BE), die als wärmeentwickelnde Abfälle zu klassifizieren sind, zu untersuchen. Es wurden die drei nachfolgend genannten Arbeitspakete definiert, in denen über die Korrosionsrate der FR-BE in den endlagerrelevanten Formationswässern, über die Identifizierung der kristallinen Phasenbestandteile der gebildeten Korrosionsprodukte und über die Rückhaltung mobilisierter Radionuklide an bzw. in den gebildeten kristallinen Bestandteilen, ein gesamtes Prozessverständnis entwickelt werden sollte.

1. Arbeitspaket

Auslaugversuche mit bestrahlten FR-BE unterschiedlicher Zusammensetzung in unterschiedlichen Formationswässern möglicher Endlagerformationen

Das Verhalten von **bestrahlten** FR-BE in endlagerrelevanten Formationswässern unter anaeroben Bedingungen bei 90°C in Gegenwart von Eisen-II-Ionen sollte untersucht werden. Es wurde angestrebt, die Korrosionsraten unterschiedlicher FR-BE-Typen (Dispersionskernbrennstoffe: UAl_x-Al und U_3Si_2-Al) in Salzlauge, in Tonporenwasser und in Granitporenwasser zu bestimmen. Aufgrund der Korrosion der Brennstoffmatrix sollten Mobilisierungs- bzw. erneute Immobilisierungsraten der Matrixelemente (Uran, Aluminium, Silizium) bestimmt werden. Ferner wurde eine Klassifizierung mobiler bzw. re-immobilisierter Radionuklide angestrebt.

2. Arbeitspaket

Auslaugversuche mit unbestrahlten FR-BE in unterschiedlichen Formationswässern und Identifizierung der kristallinen, sekundären Phasenbestandteile.

Identische Auslaugversuche mit **unbestrahlten** Forschungsreaktorbrennelementen sollten durchgeführt werden. Neben der Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit sollten **schwerpunktmäßig die kristallinen Bestandteile** der entstandenen Korrosionsprodukte **separiert und identifiziert** werden.

3. Arbeitspaket

Sorptions- und Inkorporationsuntersuchungen mit endlagerrelevanten Radionukliden an den identifizierten, kristallinen Phasenbestandteilen.

Bislang konnte ein Mg-Al-**L**ayered-**D**ouble-**H**ydroxid (LDH) als ein kristalliner Bestandteil identifiziert und synthetisiert werden. Die Fähigkeit dieser Verbindung, Radionuklide im Hinblick auf weitere Migrationen zurückzuhalten, sollte untersucht werden. Als Rückhalte-mechanismen sind die Adsorption und die Inkorporation zu nennen. In den durchgeführten Untersuchungen konzentrierten sich die Arbeiten auf beide Prozesse.

2 Auslaugversuche

2.1 Allgemeines

Bei der Endlagerung Wärme entwickelnder Abfälle in Steinsalz ist ein Kontakt der Abfallgebinde mit Lösung bei bestimmten Szenarien nicht auszuschließen /5/.

Es ist daher von großer Bedeutung, die Integrität der verschiedenen in einem Endlager vorhandenen Barrieren bewerten zu können. In diesem Zusammenhang ist das Verständnis um und über die ablaufenden Prozesse im Nahfeld (z.B. Verhalten der jeweiligen Abfallmatrix in den Fluiden, die simultane Auslaugung der Radionuklide, die Bildung neuer fester Phasen - Korrosionsprodukte, sekundäre Phasen -, in denen bestimmt Anteile der anfänglich mobilisierten Radionuklide erneut festgehalten werden) zu entwickeln.

Um diese notwendigen experimentellen Daten zu erhalten, wurden Auslaugversuche durchgeführt. In Auslaugversuchen wird untersucht, ob die in der Abfallmatrix enthaltenen Radionuklide herausgelöst werden und welche Veränderungen dabei die Abfallmatrix erfährt. Forschungsreaktorbrennelemente (FR-BE) stellen die von uns untersuchte Abfallform dar, da wie bereits erwähnt wurde, diese FR-BE direkt in tiefe geologische Formationen endgelagert werden sollen.

In der vorherigen Projektphase (Förderkennzeichen 02E 9108) wurden die Auslaugversuche mit bestrahlten FR-BE in Salzlauge, in Tonporenwasser und in Wasser aus kristallinem Gestein gestartet. Als FR-BE wurden sowohl der metallische UAl_x-Al - als auch der U_3Si_2-Al -Dispersionsbrennstofftyp eingesetzt.

2.2 Auslaugversuche mit bestrahlten FR-BE in endlagerrelevanten Formationswässern

2.2.1 Experimentelle Durchführung

Alle Versuche mit den bestrahlten Brennelementen wurden in entsprechend angefertigten Glasautoklaven unter anaeroben Bedingungen und bei 90 °C durchgeführt. Angaben zu den bestrahlten Brennelementen finden sich im Anhang. Aufgrund der hohen Dosisleistung sind diese Experimente in Heißen Zellen durchgeführt worden.

Ein Einblick in eine Heiße Zelle ist in Abbildung 2 angegeben.

Die Versuchsansätze sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Versuchsansätze mit bestrahlten FR-Brennelementen

Autoklav	BE-Typ	Maße der Probe	Masse Probe	Masse Al	Masse U ges.	Masse U-235	Masse Si	Zusatz FeCl ₂ * 6H ₂ O	Medium	Medium in mL
		[mm]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]		
A-1	UAl _x -Al	40 x20x1,37	3,5	3	0,283	0,176	-	10	Mont-Terri	400
A-2	U ₃ Si ₂ -Al	41 x20x1,27	4,4	2,4	1,704	0,140	0,15	10	Mont-Terri	400
A-3	U ₃ Si ₂ -Al	42 x20x1,27	4,4	2,4	1,704	0,140	0,15	10	Äspö	400
A-4	U ₃ Si ₂ -Al	43 x20x1,27	4,4	2,4	1,704	0,140	0,15	10	Lauge 2	400

400 mL des jeweiligen Formationswassers wurden vorgelegt. Um Sauerstoff und gelöstes Kohlendioxid aus der Lösung zu verdrängen, wurde für ca.1 h Argon durch die Lösung geperlt. Alsdann wurden 10 g FeCl₂ x 6 H₂O zugegeben. Nachdem sich das Eisenmineral vollständig aufgelöst hatte, wurde die Probe in einem mit einem Siebboden ausgestatteten Glasdreifuß eingebracht. Alsdann wurde der Edelstahlflanschdeckel des Autoklaven aufgesetzt und verschraubt. Während dieser Operation wurde stetig Argon weiterhin durch die Lösung geperlt. Dann wurde alle Ventile verschlossen und der am Autoklavdeckel angebrachte Druckmesskopf mit der elektronischen Druckaufzeichnung verbunden. Die Druckentwicklung wurde stündlich elektronisch erfasst. Die Temperierung der Autoklaven erfolgte über einen Heizmantel.

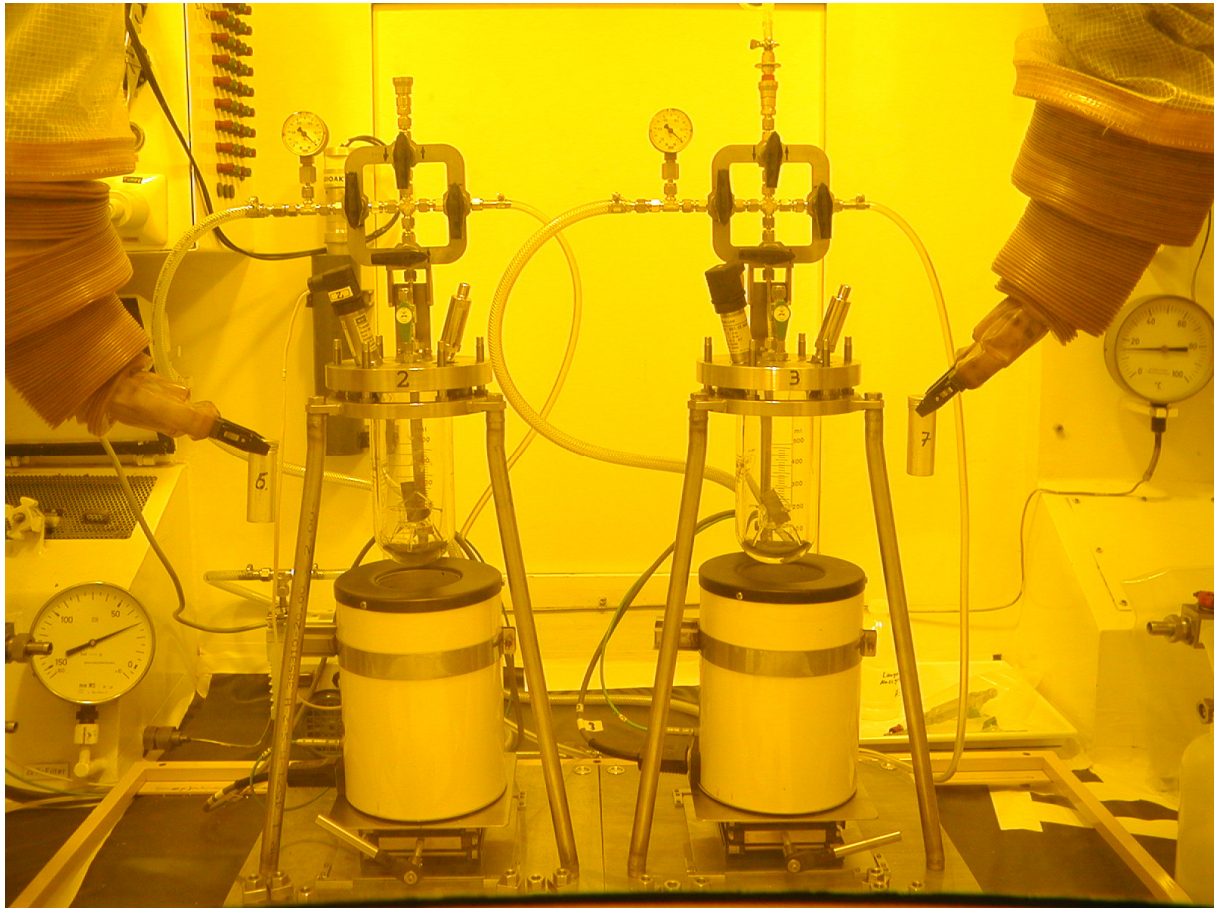


Abbildung 1: Auslaugexperimente in den heißen Zellen

Zu unterschiedlichen Zeiten wurden sowohl Gasproben als auch Proben aus der Lösung entnommen.

Zur Entnahme der Gasproben wurde eine evakuierte Gasmaus auf den Ventilkranz aufgesetzt und nach erfolgtem Druckausgleich mit dem Glasautoklaven verschlossen. Die Gasmaus wurde ausgeschleust und radiogaschromatographisch untersucht. Der Glasautoklav wurde unter einer Argonatmosphäre auf Atmosphärendruck entspannt und dann konnten Proben aus der Lösung entnommen werden. Hierzu wurden 5 mL entnommen und entsprechendes „frisches Formationswasser“ zur Konstanthaltung des Gesamtvolumens sofort wieder zugesetzt. Die entnommenen 5 ml wurden unter Argon über einen 450 nm Filter filtriert. Der pH- und der Eh-Wert des Filtrates wurden gemessen und alsdann wurde 1 mL des Filtrates zu 9 mL einer 0,1 M HNO_3 Lösung gegeben. Diese Probe wurde zur weiteren analytischen Untersuchungen in den Laborbereich überführt. Die durchgeführten Arbeiten zur Quali- und Quantifizierung der Radionuklide ist detailliert im Anhang beschrieben.

Zur Beendigung der Versuche wurden, nachdem die Heizquelle entfernt wurde, die Flanschdeckel der Autoklaven mit einer Kranvorrichtung abgehoben. Die Glashalterung der Brennelementprobe wurde entfernt und alsdann wurde der gesamte Inhalt in eine Glasflasche überführt. Ein Aliquot der Lösung wurde nach Filtration über einen 450 nm Filter mit 9 mL einer 0,1 M Salpetersäure verdünnt und zur weiteren Analytik in den Laborbereich ausgeschleust. Nach vollständiger Sedimentation der sekundären Phasen wurde das Volumen erfasst und von drei Aliquoten der sekundären Phasen wurden die Feucht- und anschließend die Trockenmassen bestimmt. Dann erfolgte eine vollständige Auflösung mit 5 mL einer 8 M Salpetersäure. Ein Milliliter dieser Lösung wurde alsdann mit 9 mL einer 0,1 M Salpetersäure verdünnt und zur weiteren Analytik in den Laborbereich überführt.

2.2.2 Ergebnisse

Beide Dispersionsbrennelementtypen (metallisches $\text{UAl}_x\text{-Al}$ und $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$) zeigten in der untersuchten **MgCl₂-reichen Lauge (Lauge 2)** ein ähnliches Verhalten. Während der dreieinhalbjährigen Versuchsphase bei 90°C in Gegenwart der zugesetzten Eisen-II-Ionen korrodierten beide Brennelementproben vollständig und gleichzeitig konnte die Bildung von sekundären Phasen beobachtet werden. Die Korrosionsraten der $\text{UAl}_x\text{-Al}$ Probe wurde zu $7,69 \cdot 10^{-3} \text{ g/m}^2\text{d}$ und für die $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ -Probe zu $4,24 \cdot 10^{-2} \text{ g/m}^2\text{d}$ bestimmt. Die Versuche wurden unter statischen Versuchsbedingungen durchgeführt wobei zu Beginn eine anaerobe Atmosphäre mittels Argon eingestellt wurde. Während der Versuchsphase wurde ein Druckaufbau beobachtet.

Ein Überdruck aufgrund des gebildeten Wasserstoffes (vorwiegend aufgrund der Oxidation des Hüllmaterials Aluminiums und durch radiolytische Prozesse) bis maximal 3 bar wurde zugelassen. Dann wurde das System auf Atmosphärendruck in einer Argonatmosphäre entspannt. Während der Versuchsphase kann also davon ausgegangen werden, dass reduzierende Bedingungen vorlagen. Die gesamt gebildeten H_2 -Mengen betrugen $0,11 \pm 0,1 \text{ mol}$. Aufgrund der fortlaufenden Radiolyse ist auch in einer reduzierenden Umgebung die Bildung von oxidierenden Spezies wie beispielsweise HClO , Radikale, Wasserstoffperoxid nicht auszuschließen. Diese oxidierenden Spezies können eine oxidierende Auflösung des Brennstoffes bedingen, d.h. lösliche U-IV-Verbindungen würden gebildet. Die gemessenen pH-Werte pendelten sich im Gleichgewicht auf einen pH-Bereich von 3 bis 3,5 ein (die in Lauge 2 angegebenen Werte stellen immer die gemessenen Werte dar. Nach Grambow et al. /6/ müssen diese Werte noch korrigiert werden, indem noch ein Wert von 1,89 zuaddiert wird.)

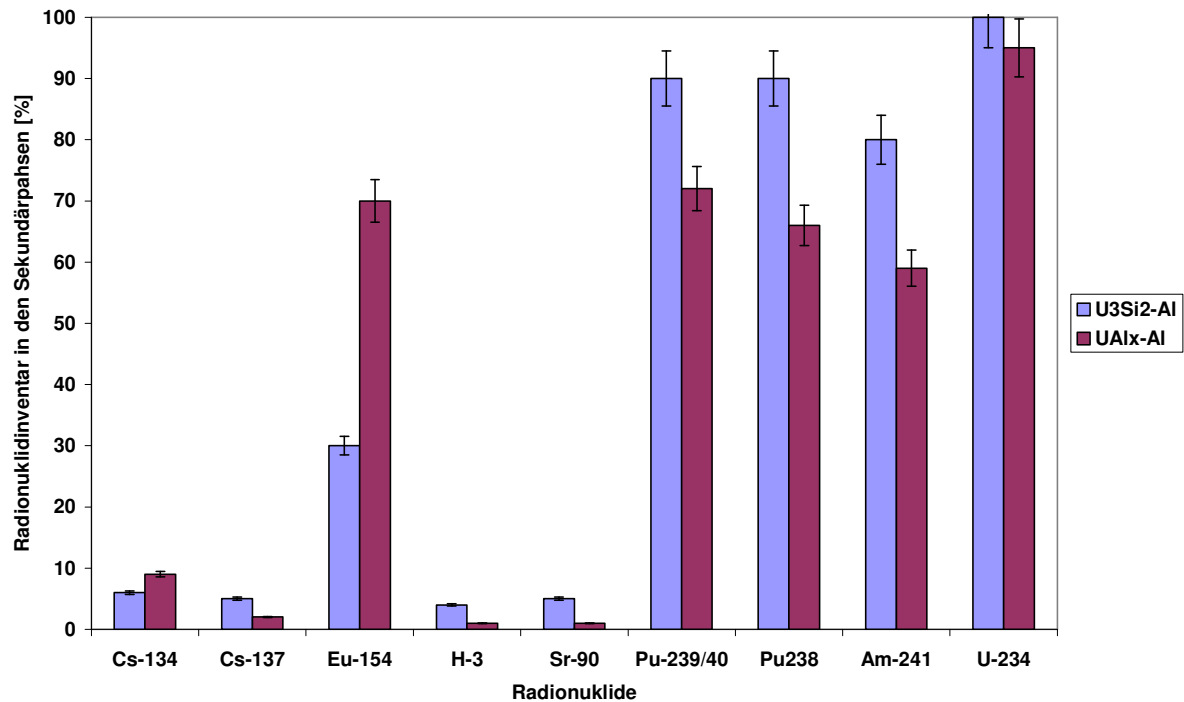


Abbildung 2: Prozentualer Verteilung des Radionuklidinventars in der Sekundärphase in Salzlauge

Abbildung 3 zeigt zusammenfassend die prozentuale Verteilung des Radionuklidinventars nach vollständiger Korrosion der Brennstoffe in den Sekundärphasen. Die Elemente Sr, Cs und Tritium sind nahezu quantitativ in der Lösung enthalten. Diese Elemente bilden demnach unter den gegebenen Versuchsbedingungen keine schwerlöslichen Verbindungen bzw. werden durch die sekundären Phasen in ihrer Mobilität nicht behindert. Anders für die Elemente Eu, Pu, Am und U. Diese Elemente bilden entweder schwerlösliche Verbindungen oder werden durch die Sekundärphasen in ihrer Mobilität zum Teil erheblich behindert. Die Standardabweichungen der statistischen Fehler der Messwerte können mit 5% angegeben werden.

Die ermittelten molaren Löslichkeiten der Elemente Pu, U, Am, Cs und Sr in MgCl_2 -reicher Lauge sind in den Abbildungen 4 und 5 angegeben.

Für den $\text{UAl}_x\text{-Al}$ Brennstoff wurde die molare Löslichkeit von Strontium zu $2,38 \cdot 10^{-5}$ mol/L und für den $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ Brennstoff zu $7,96 \cdot 10^{-5}$ mol/L bestimmt. Für beide Brennstofftypen konnte das im Brennstoff enthaltene Strontiuminventar in Lösung identifiziert werden. Strontium ist das Element, das mit der Matrixauflösung des Brennstoffes in direkter Korrelation steht. Liegt das komplette Strontium Inventar in Lösung vor, so kann davon ausgegangen werden, dass die Brennstoffmatrix vollständig korrodiert ist, denn die Freisetzung von Strontium, welches homogen im Brennstoff

verteilt ist, ist im wesentlichen durch die Geschwindigkeit der Brennstoffauflösung bestimmt, denn Strontium nimmt kaum an Rückhalteprozessen teil /7/.

Die molare Löslichkeit für Am liegt im Bereich von $1\text{E-}09$ mol/L für den UAl_x -Al-Brennstoff und bei $1\text{E-}08$ mol/L für den U_3Si_2 -Al-Brennstoff. Diese geringen Konzentrationswerte liegen unterhalb der molaren Löslichkeit der reinen Hydroxydverbindung. Beispielsweise liegt für Am in einer 5 M Natriumchloridlauge die Löslichkeit der reinen $\text{Am}(\text{OH})_3$ -Phase im Bereich von $1\text{E-}07$ mol/L /8/. Die geringere Löslichkeit für Am kann durch Kopräzipitation mit uranhaltigen Phasen und durch Sorption an eisenhaltigen Phasen erklärt werden. Ein nahezu identisches Verhalten zeigt das chemisch homologe Element Eu.

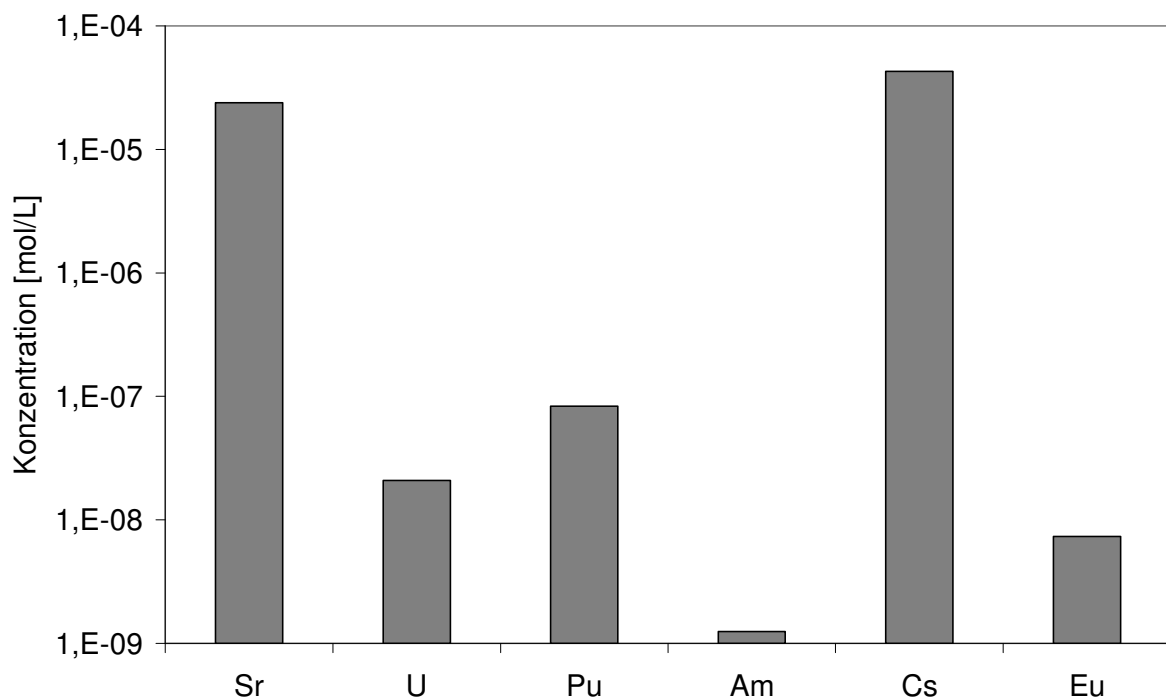


Abbildung 3: Konzentration der Radionuklide Sr, Cs, Am, Pu und U für den UAl_x -Al-Typ in der MgCl_2 -reichen Lauge

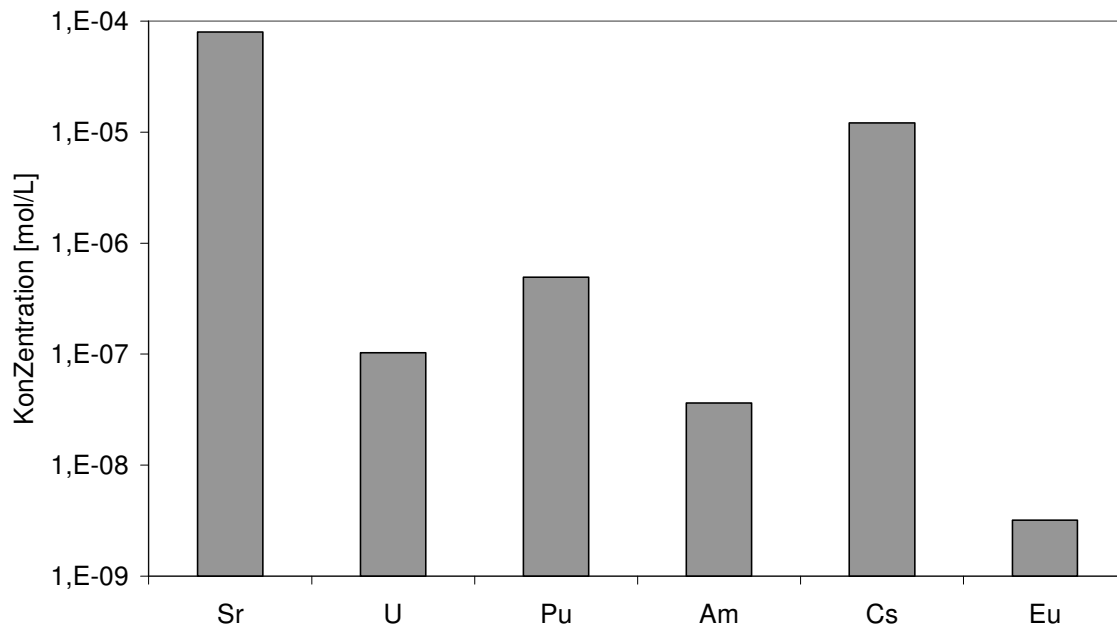


Abbildung 4: Konzentration der Radionuklide Sr, Cs, Pu, Am und U für den $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ -Typ in der MgCl_2 -reichen Lauge

Die nach Versuchsende gemessenen Konzentrationen für Uran lagen für die Brennstoffproben im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-7} M. Die Löslichkeit von $\text{U}(\text{OH})_4$ (am) in einer 5.6 M NaCl Lösung wurde im Bereich von 10^{-9} bis 10^{-7} M bestimmt /9/. Es kann daher gefolgert werden, dass $\text{U}(\text{OH})_4$ die hauptsächlich vorhandene uranhaltige Phase darstellt. Die Löslichkeiten von U-VI haltigen Festphasen, beispielsweise Metaschoepite ($\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$) oder Na-diuranate ($\text{NaUO}_2\text{O}(\text{OH})(\text{cr})$) liegen deutlich höher und stimmen nicht mit den ermittelten Löslichkeitswerten für U überein. Daher kann das Vorhandensein dieser Phasen ausgeschlossen werden. Im Falle des untersuchten Kernbrennstoffes $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ können auch noch weitere uranhaltige Phasen entstehen. So wurde während der Korrosion von UO_2 -Kernbrennstoff unter reduzierenden Bedingungen die Bildung von Coffinite in Betracht gezogen /10/. Aber nicht nur die Bildung von Coffinite unter diesen Bedingungen ist möglich. Kürzlich wurde eine uransilikathaltige Phase mit der Stöchiometrie von U_3SiO_8 angegeben. /10/. Dies bedeutet, dass im Hinblick auf die Korrosion der $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ -Probe die Existenz dieser Phasen als Alterungsprodukte nicht auszuschließen ist.

Die gemessenen Pu Konzentrationen lagen im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-6} M und aufgrund dieser Werte kann davon ausgegangen werden, dass Pu-IV, Pu-V und Pu-VI hydro (oxy) Spezies /9/ vorliegen.

Auffallend war, dass die ermittelten Konzentrationen für Pu und U in der MgCl_2 -reichen Lauge für den UAl-Al -Brennstoff um ca. eine Größenordnung geringer waren als für den U_3Si_2 -Brennstoff. Dieses Ergebnis spiegelte sich bereits in den molaren Löslichkeiten für Am wieder. Eine Erklärung für dieses Ergebnis kann durch das im Uransilizid vorhandene Silizium gegeben werden, denn wie bereits angesprochen, können unterschiedliche uransiliziumhaltige Phasen entstehen. Diese Phasen besitzen einen Einfluss auf die Löslichkeit der Radionuklide, denn Radionuklide können durch Adsorption und/oder durch Mischkristallbildung immobilisiert werden. Da in Gegenwart von Silizium die Radionuklidkonzentration erhöht ist, deutet dies darauf hin, dass die siliziumhaltigen Phasen eine erhöhte Löslichkeit besitzen und oder/oxidationsempfindlicher sind und es zur Bildung von leichtlöslichen U-VI-Verbindungen kommt.

Letztendlich zeigen die Ergebnisse aber, dass das Betrachten von einzelnen Elementverbindungen, die die Löslichkeiten bestimmen, nicht das Gesamtverhalten beschreiben kann. Unter reduzierenden Bedingungen in Gegenwart von Eisen kann davon ausgegangen werden, dass an U-IV- und an eisenhaltigen Sekundärphasen Radionuklide durch Sorptionsprozesse immobilisiert werden. Diese Sekundärphasen unterliegen aber Auflösungsprozessen, insbesondere durch oxidierende Spezies, die durch die stetig ablaufende Radiolyse erzeugt werden. Diese Auflösungsprozesse bedingen dann wieder eine Freisetzung der sorbierten Radionuklide. Dieses dynamische Wechselspiel muss neben der Betrachtung von Löslichkeiten in Langzeitsicherheitsanalysen mit einbezogen werden.

In **Tonporenwasser** zeigten die beiden **Dispersionsbrennelementtypen** wiederum ein ähnliches Verhalten. Innerhalb der dreieinhalbjährigen Versuchszeit wurde in Gegenwart von Eisen-II-Ionen eine vollständige Korrosion erreicht. Die Korrosionsraten der $\text{UAl}_x\text{-Al}$ Probe wurde zu $1,05 \cdot 10^{-3} \text{ g/m}^2\text{d}$ und für die $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ -Probe zu $6,93 \cdot 10^{-3} \text{ g/m}^2\text{d}$ bestimmt. Im Vergleich zu den in MgCl_2 -reichen Lauge bestimmten Korrosionsraten sind diese um den Faktor 7 bzw. 6 geringer. Erklärt werden kann dieses Verhalten dadurch, dass die Auflösung der Aluminiumhülle in Lösungen hoher Chloridkonzentration durch die Bildung von Aluminiumchlorokomplexen beschleunigt wird.

Die gemessenen pH-Werte pendeln sich hierbei um einen Bereich von 4,2 bis 4,7 ein. Die gebildete H_2 -Menge wurde zu $0,09 \pm 0,025 \text{ mol}$ bestimmt.

Die nach Abschluss der Korrosion festgestellte Radionuklidverteilung ist in Abbildung 6 angegeben.

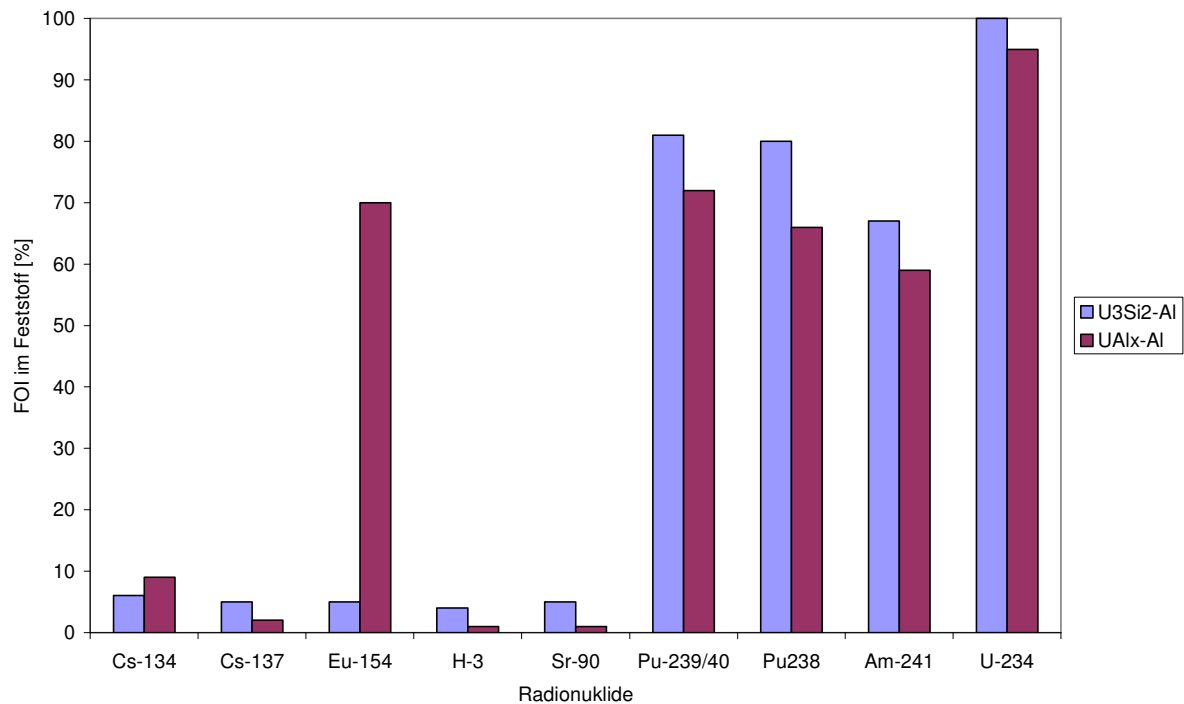


Abbildung 5: Prozentuale Verteilung des Radionuklidinventars in der Sekundärphase in Tonporenwasser

Im Vergleich zu den Ergebnissen aus den Untersuchungen in MgCl_2 -reicher Salzlauge zeigt sich ein nahezu identisches Bild. Die molaren Löslichkeiten für Cs, Sr, U, und Pu liegen in vergleichbaren Größenordnungsbereichen und die Einteilung in mobilen bzw. immobilen Elementen ist identisch. Eine Ausnahme bilden Eu und Am. Für den U_3Si_2 -Al-Typ liegen höhere molare Löslichkeiten vor. Gleichzeitig wurde in diesem System eine höhere Löslichkeit für Eisen festgestellt. Dies bedeutet, dass geringere Mengen an eisenhaltigen Sekundärphasen im System mit dem U_3Si_2 -Typ vorliegen die dann auch nur geringere Mengen an Am bzw. Eu durch Sorption binden können.

Das Auslaugverhalten einer U_3Si_2 -Al-Probe in **Wasser aus kristallinem Gestein (Äspö)** ist vergleichbar zu dem Verhalten in Tonporenwasser. Ein pH-Wert von 4,5 wird im Gleichgewicht erreicht.

Die Verteilung der Radionuklide ist in Abbildung 7 angegeben und identisch zu dem Ergebnis, welches in Tonporenwasser erzielt wurde. Für die Langzeitsicherheitsbetrachtung bedeutet dies, dass die Korrosion der Brennelementproben in den schwächer mineralisierte Wässern, Tonporenwasser und Wasser aus kristallinem Gestein, vergleichbar ist.

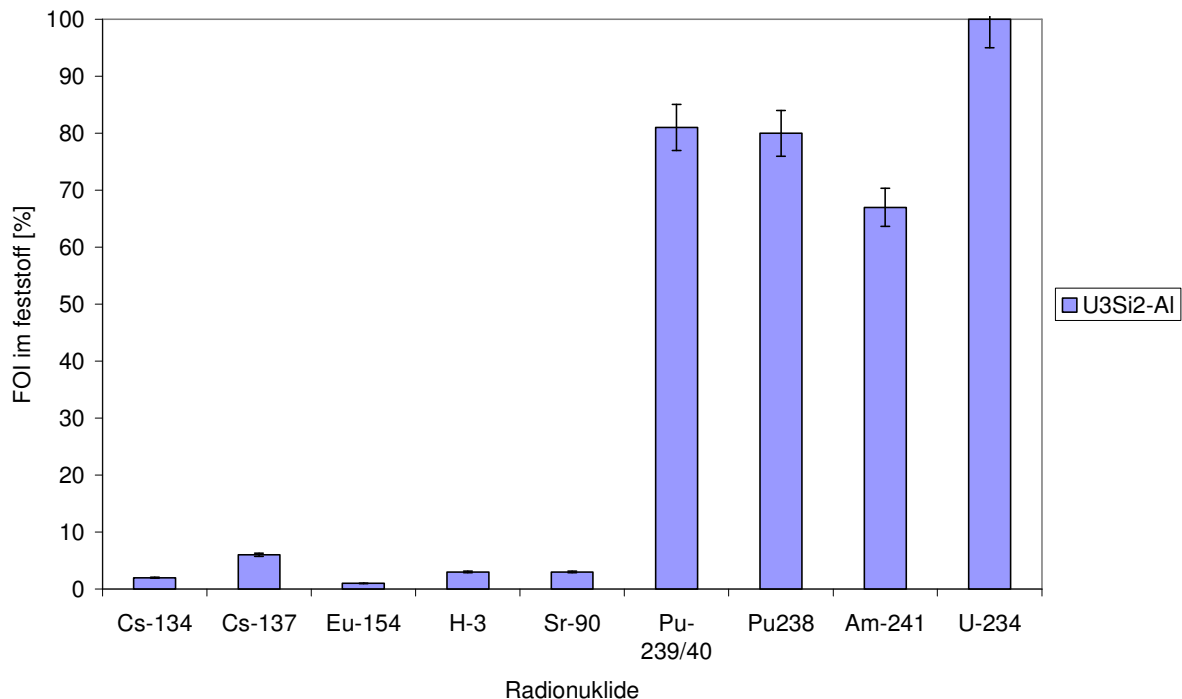


Abbildung 6: Prozentuale Verteilung des Radionuklidinventars in der Sekundärphase in Wasser aus kristallinem Gestein

2.2.3 Zusammenfassung

Im Hinblick auf die Erstellung eines Quellterms wird der erste Beitrag durch die Brennstoffmatrixauflösung gegeben, d.h. diese technische Barriere ist nicht mehr existent. Die Auflösung führt simultan zur Mobilisierung der Radionuklide und zur Bildung neuer fester Phasen, die dann einen Teil der Radionuklide re-immobilisieren.

Von Loida et al wurde für einen bestrahlten LWR-Kernbrennstoff (Pellet mit der Masse von 6,6 g und mit UO_2 als Brennstoff und Zirkalloy als Hüllmaterial) in Gegenwart von Eisen in einer 5,6 M Natriumchloridlösung nach einer zweijährigen Versuchsphase eine Massenabnahme von 0,01 % bestimmt [11].

Die vorliegenden Ergebnisse, in denen bestrahlte Dispersionsbrennstoffe aus Forschungsreaktoren ($\text{UAl}_x\text{-Al}$ und $\text{U}_3\text{Si}_x\text{-Al}$) in den Korrosionsexperimenten verwendet wurden, zeigen deutlich, dass beide Typen in den drei untersuchten endlagerrelevanten Wässern in Gegenwart von Eisen-Ionen innerhalb der dreieinhalbjährigen Versuchsdauer vollständig korrodieren. Im Hinblick auf die langen Zeiträume einer Endlagerung kann von einer instantanen Auflösung ausgegangen werden.

In den gebildeten Sekundärphasen sind die Matrixelemente U, Al, und Si quantitativ enthalten. Als mobile Radionuklide konnten in allen Systemen Tritium, Strontium und Cäsium identifiziert werden, d.h. der Gehalt dieser Elemente im Brennstoff liegt vollständig in Lösung vor. Diese Elemente bilden unter den Versuchsbedingungen keine schwerlöslichen Verbindungen und werden auch durch die vorliegenden Sekundärphasen in ihrer Mobilität nicht behindert. Die Aktiniden Am, U und Pu sowie Eu als Vertreter der Lanthaniden stellen immobile Radionuklide dar. Inwieweit diese Elemente schwerlösliche Verbindungen bilden oder aufgrund von Wechselwirkungen mit den Sekundärphasen zurückgehalten werden, kann zum derzeitigen Zeitpunkt noch nicht abschließend beantwortet werden. Allerdings scheint Europium und Americium vorwiegend an den eisenhaltigen Sekundärphasen gebunden zu sein, denn in den schwächer mineralisierten Wässern, die geringere Mengen an Eisen im Feststoff aufweisen wurde eine erhöhte Löslichkeit für Am und Eu gefunden. Des Weiteren haben auch Silizium beziehungsweise die vorliegenden uransiliziumhaltigen Phasen einen Einfluss auf die Radionuklidlöslichkeiten. Insbesondere dieses Wechselspiel soll in zukünftigen Arbeiten untersucht werden.

2.3 Auslaugversuche mit unbestrahlten FR-BE in endlagerrelevanten Formationswässern

2.3.1 Experimentelle Durchführung

Alle Versuche mit unbestrahlten Brennelementen wurden in Glasautoklaven unter anaeroben Bedingungen durchgeführt. Die Versuchstemperatur wurde konstant bei 90 °C gehalten, indem die Glasautoklaven während der Versuchsdauer in einen entsprechend temperierten Trockenschrank gesetzt wurden. In Abbildung 8 ist die Versuchseinrichtung dargestellt. Insgesamt wurden 6 Versuche durchgeführt. Die einzelnen Versuchsansätze sind in Tabelle 2 aufgeführt. Zuerst wurden jeweils 400 ml des endlagerrelevanten Formationswassers vorgelegt. Um den Sauerstoff und das gelöste Kohlendioxid aus der Lösung zu verdrängen, wurde für ca.1 h Argon durch die Lösung geperlt. Alsdann wurden 10 g $\text{FeCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ zugegeben. Nachdem sich das Eisenmineral vollständig aufgelöst hatte, wurde die Probe in einem mit einem Siebboden ausgestatteten Glasdreifuß eingebracht.

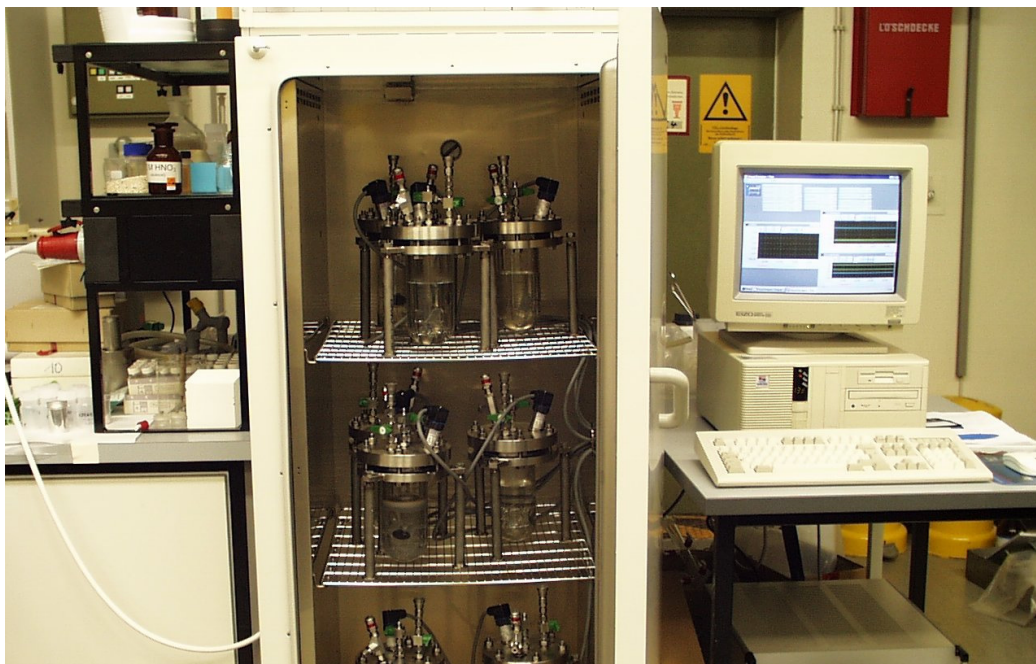


Abbildung 7: Versuchseinrichtung für die Auslaugversuche mit unbestrahlten FR-Brennelementen

Alsdann wurde der Edelstahlflanschdeckel des Autoklaven aufgesetzt und verschraubt. Während dieser Operation wurde stetig Argon weiterhin durch die Lösung geperlt. Dann

wurden alle Ventile verschlossen, der Autoklav in den Trockenschrank gestellt und der am Autoklavdeckel angebrachte Druckmesskopf mit der elektronischen Druckaufzeichnung verbunden. Die Druckentwicklung wurde stündlich elektronisch erfasst.

In unterschiedlichen Zeitabständen wurden Gasproben entnommen und der Druck des Autoklaven anschließend in einer Argonatmosphäre auf Atmosphärendruck entspannt. Des Weiteren wurden aus der wässrigen Phasen 5 mL entnommen. Diese 5 mL wurden unter Argon über einen 450 nm Filter filtriert, dann wurde der pH- und Eh-Wert des Filtrats bestimmt. Aus dem Filtrat wurde 1 mL entnommen und zu 9 mL einer 0,1 M HNO₃ Lösung gegeben. Diese Probe wurde dann analytisch untersucht. Zum einen wurde mit einer 0,1 M HNO₃ Lösung eine 1:1000 Verdünnung hergestellt und mittels ICP-OES untersucht. Der Gehalt an Al, Fe und Si wurde ermittelt. Mittels der alpha-Spektrometrie wurde der Gehalt an Uran bestimmt.

Tabelle 2: Versuchsansätze mit unbestrahlten FR-Brennelementen

Autoklav	BE-Typ	Maße der Probe	Masse Probe	Masse Al	Masse U ges.	Masse Si	Masse Fe	Zusatz FeCl ₂ * 6H ₂ O	Medium	Medium in mL
		[mm]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]		
A12-2007	U ₃ Si ₂ -Al	40,1x20,3x1,4	4,4	2,3	1,6	0,28	2,808	10	Mont-Terri	400
A8-2008	U ₃ Si ₂ -Al	40,2x20,0x1,4	4,4	2,3	1,6	0,28	2,808	10	Lauge 2	400
A8-2007	U ₃ Si ₂ -Al	39,5 x20,1x1,4	4,4	2,3	1,6	0,28	2,808	10	Äspö	400
A6-2008	UAl _x -Al	20 x18x1,5	2	1,88	0,12	-	2,808	10	Lauge 2	400
A10-2008	UAl _x -Al	20 x18x1,5	2	1,88	0,12	-	2,808	10	Mont-Terri	400
A-6-2007	UAl _x -Al	20 x18x1,5	2	1,88	0,12	-	2,808	10	Äspö	400

2.3.2 Ergebnisse

Die Brennelement-Typen U₃Si₂-Al und UAl_x-Al (Autoklaven A8-2008 und A6-2008) zeigten in Lauge 2 ein identisches Verhalten. Innerhalb eines Zeitraumes von sechs Monaten korrodierten die Brennelementproben vollständig. Die Korrosionsraten für die U₃Si₂-Probe wurde zu 5,74 E-02 g/m²d und für die UAl_x-Al Probe zu 1,08 E-02 g/m²d bestimmt. Der maximale Druckaufbau liegt für beide Brennelement-Typen bei ca. 7 bar. Die gebildete Wasserstoffmenge wurde zu 0,098 ± 0,02 mol bestimmt. Die pH-Entwicklungen in diesem Zeitraum sind in Abbildung 9 angegeben. Deutlich erkennbar ist, dass für beide Typen die jeweiligen gemessenen pH-Werte im Gleichgewicht bei einem Wert von 4,5±0,3 liegen (Abbildung 9).

Der prozentuale Anteil des Inventars der Matrixelemente Uran, Aluminium und Silizium in Lösung kann mit maximal 5 % angegeben werden. In dieser Größenordnung liegt auch der aufsummierte Fehler der experimentell bestimmten Werte. Die ermittelten experimentellen Daten, die das Verhalten beider FR-BE-Typen in Lauge 2 beschreiben,

stehen im absoluten Einklang mit den Ergebnissen aus der vorangegangenen Projektphase. Somit konnte eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erreicht werden.

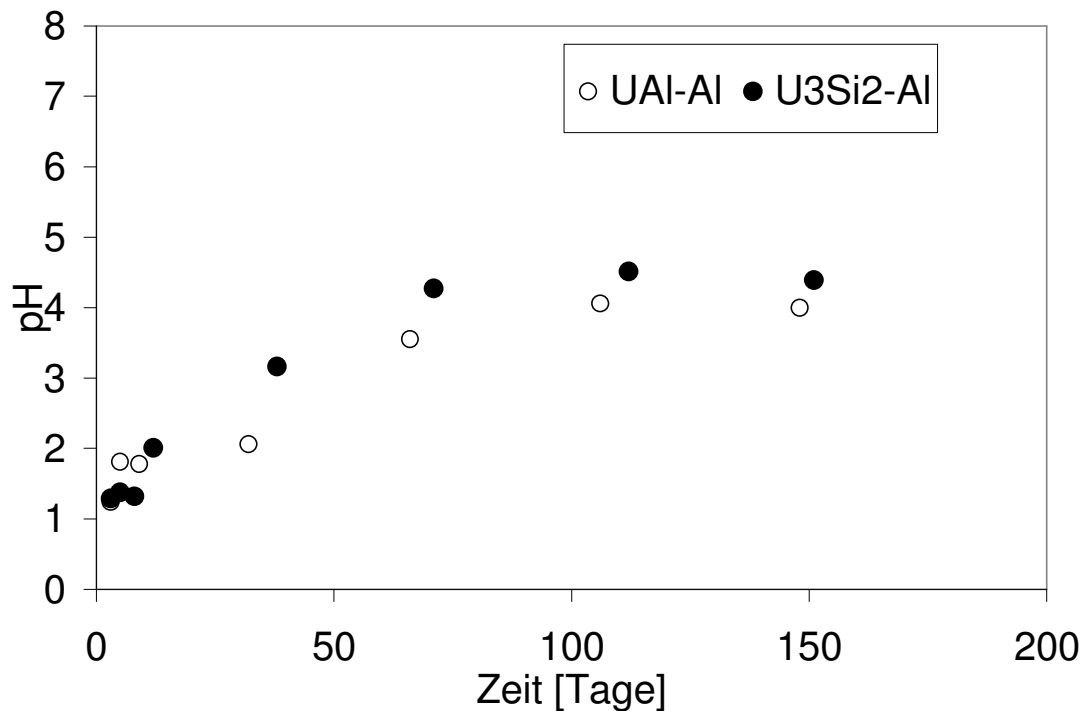


Abbildung 8: pH-Entwicklung während der BE-Korrosion in Salzlauge (Lauge 2)

Neben den Auslaugversuchen in Salzlauge (Lauge 2) wurden die Untersuchungen in Tonporenwasser (A12-2007 und A10-2008) und in Wasser aus kristallinem Gestein (A6-2007 und A8-2007) wiederholt. Die experimentellen Daten spiegeln die Ergebnisse aus der vorangegangenen Projektphase (Förderkennzeichen:02E9803) wieder. Nach vollständiger Korrosion der Brennelementproben innerhalb eines Jahres (Korrosionsraten für die U_3Si_2 -Probe wurde zu $2,36 \cdot 10^{-2} \text{ g/m}^2\text{d}$ und für die $UAl_x\text{-Al}$ Probe zu $2,68 \cdot 10^{-3} \text{ g/m}^2\text{d}$ bestimmt) in den schwächer mineralisierten Wässern wurden für beide Probenotypen ein vergleichbarer maximaler Druckaufbau und eine vergleichbare Wasserstoffbildung zu den Messwerten, die in Salzlauge ermittelt wurden, bestimmt. Die experimentell ermittelten pH-Werte in den schwächer mineralisierten Wässern pendeln sich im Gleichgewicht in einem pH-Bereich von 4,8-5,5 ein. Der prozentuale Anteil des Inventars der Matrixelemente Uran, Aluminium und Silizium in Lösung kann mit maximal 5 % angegeben. In dieser Größenordnung liegt auch der aufsummierte Fehler dieser experimentell bestimmten Werte.

2.3.3 Zusammenfassung

Beide untersuchten Dispersionsbrennstoffe ($\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ und $\text{UAl}_x\text{-Al}$) zeigten im Vergleich zueinander ein nahezu identisches Verhalten in den drei unterschiedlichen Formationswässern. Hervorzuheben ist allerdings, dass in Lauge 2 die vollständige Korrosion nach ca. 100 Tagen bereits abgeschlossen ist und die vollständige Korrosion in den schwächer mineralisierten Wässern ca. 370 Tage in Anspruch nimmt. Die erhöhte Korrosionsrate in Salzlauge lässt sich insbesondere durch die Chloridkonzentration erklären. Die extrem hohe Chloridkonzentration der Lauge 2 führt unter Bildung von Aluminiumchlorokomplexen zu einer schnellen Auflösung der Passivierungsschicht des Aluminiums. Zudem begünstigt der geringe pH-Wert, der in Lauge 2 in den ersten 50 Tagen gemessen wurden, diese Reaktionen.

3 Sekundäre Phasen

3.1 Allgemeines

Wie bereits in Kapitel 2 erörtert wurde, stellen die sekundären Phasen die erste Barriere im Hinblick auf die Radionuklidmigration dar. Aus den ermittelten Daten, die das Auslaugverhalten der bestrahlten und unbestrahlten Dispersionsbrennstoffen ($\text{UAl}_x\text{-Al}$ und $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$) beschreiben, konnte die Auflösung der Abfallmatrix als instantan charakterisiert werden. Das Auflösen der Abfallmatrix bedingt die Mobilisierung der Radionuklide und die Bildung von sekundären Phasen. Um nun die Wechselwirkungen zwischen den mobilisierten Radionuklidspezies mit den sekundären Phasen auf molekularer Ebene beschreiben zu können, ist es notwendig, die einzelnen Phasenbestandteile zu identifizieren. Daher wurde ein Verfahren zur Aufbereitung der sekundären Phasen erarbeitet (siehe Anhang). Es wurde angestrebt eine Separation und Anreicherung der unterschiedlichen Bestandteile zu erreichen, damit eine bessere Identifizierung der einzelnen Phasen möglich ist. Bislang wurden die Arbeiten für das System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in der MgCl_2 -reichen Lauge abgeschlossen. Zudem liegen erste Ergebnisse für den Dispersionsbrennstoff $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in der MgCl_2 -reichen Lauge vor.

3.2 Aufarbeitung der sekundären Phasen

Die zu trennenden sekundären Phasen sind aufgrund von Korrosionsprozessen in der endlagerrelevanten Lauge 2 entstanden. Im ersten Schritt wurde das Korrosionsmedium (Lauge 2) analysiert, um den Gehalt an gelösten Elementen zu bestimmen. Dann wurden die sekundären Phasen in vier Fraktionen aufgeteilt. Die erste Fraktion diente zur Bilanzierung der im Feststoff enthaltenen Elemente. Die zweite Fraktion wurde in einem Dialyseschlauch überführt und in Wasser dialysiert. Dabei gehen die wasserlöslichen Bestandteile in Lösung, die unlöslichen Bestandteile wurden in einzelnen Korngrößenfraktionen aufgeteilt. Die dritte Fraktion wurde mit Aceton versetzt, mehrfach zentrifugiert und immer wieder mit „frischem Aceton“ versetzt, um die Salzlauge zu entfernen. Der verbleibende Rückstand wurde analysiert. Die vierte Fraktion wurde nach Zentrifugation mit Iso-Propanol versetzt, mehrfach zentrifugiert und mehrfach mit Iso-Propanol versetzt um die Lauge zu entfernen. Alsdann erfolgt eine Korngrößenfraktionierung. (Details zum Verfahren der Korngrößenfraktionierung befinden sich im Anhang)

Zur Korngrößenfraktionierung wurden Eigenschaften wie unterschiedliche Korngrößen und Dichten der einzelnen Phasen herangezogen. Alle Partikel, die eine Korngröße

> 63 µm besitzen, wurden im ersten Schritt abgesiebt. Die Fraktion < 63 µm wurde anschließend durch weitere Sedimentationstechniken aufbereitet. Dabei erfolgt die Abtrennung der einzelnen Korngrößen im Schwerfeld unter Verwendung eines Atterbergzylinders. Nach dem Stokes-Gesetz setzen sich kugelförmige Teilchen in einer Flüssigkeit in Abhängigkeit von ihrer Größe (Kugeldurchmesser) und Dichte unterschiedlich schnell ab. Dies wird durch folgende Formeln beschrieben:

$$(1) \quad V = \frac{h}{t} = \frac{(\rho_1 - \rho_2) g d^2}{18 \eta}$$

$$(2) \quad d = \sqrt{\frac{18 \eta}{g (\rho_1 - \rho_2)}} \cdot v$$

V = Sinkgeschwindigkeit [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$]

h = Fallhöhe [cm]

t = Fallzeit [s]

ρ_1 = Partikeldichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]

ρ_2 = Dichte der Flüssigkeit [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]

g = Erdbeschleunigung [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-2}$]

d = Partikelgröße [cm]

η = Viskosität der Flüssigkeit [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

Die Probe < 63 µm wird mit einer gewählten Lösung im Atterbergzylinder aufgeschüttelt und nach einer entsprechenden Fallzeit wird die Suspension abgelassen, gesammelt und zentrifugiert. Dieser Vorhang wird so oft wiederholt, bis die überstehende Lösung im Atterbergzylinder klar ist. In der gesammelten Suspension sind dann alle Partikel < 2 µm vorhanden. Am Boden des Atterbergzylinders haben sich alle Partikel mit einer Größe zwischen < 63 µm und > 2 µm angesammelt.

Letztendlich können also drei Fraktionen gewonnen werden. Die Fraktion größer 63 µm (direkt abgesiebte Fraktion), die Fraktion mit einer Korngrößenverteilung zwischen 63 µm und 2 µm (am Boden des Atterbergzylinders angesammelte Fraktion) und die Fraktion kleiner 2 µm.

3.3 Ergebnisse

Folgende Ergebnisse konnten gewonnen werden:

3.3.1 Bilanzierung der Elemente in der Lösung und in den sekundären Phasen

Zur Bilanzierung der chemischen Zusammensetzung des Feststoffs und der überstehenden Lösung wurden die Gehalte der Elemente Aluminium, Eisen (Tabelle 3)

und Uran (Tabelle 4) bestimmt. Es wurden 1,88 g Aluminium als Ausgangsmaterial eingesetzt. Es konnten insgesamt 88 Gew.-% (A6-2008) bzw. 83 Gew.-% (AA6-2008) des eingesetzten Materials wiedergefunden werden, wobei nur ein geringer Anteil (1 Gew.-% (A6-2008) bzw. 2 Gew.-% (AA6-2008)) in Lösung vorliegt. Aluminium liegt also quantitativ als Feststoff vor.

Die gemessenen Eisengehalte zeigen, dass etwa die Hälfte des Eisens (53 Gew.-% (A6-2008) und 56 Gew.-% (AA6-2008)) in Lösung vorliegt. 37 Gew.-% (A6-2008) bzw. 31 Gew.-% (AA6-2008) sind im Feststoff enthalten. Insgesamt wurden für die Probe A6-2008 90 Gew.-% (2,51 g) bzw. 87 Gew.-% (2,44 g) für die Probe AA6-2008 des Sollwertes (2.8 g) wiedergefunden. Die aufgeführten Messwerte liegen innerhalb der analytischen Messgenauigkeit.

Tabelle 3: Ergebnisse der Bilanzierung für die Elemente Aluminium und Eisen

	A6 2008 (UAl _x -Al, Lauge 2, Fe)				AA6 2008 (UAl _x -Al, Lauge 2, Fe)			
	Al		Fe		Al		Fe	
	g	Gew.-%	g	Gew.-%	g	Gew.-%	g	Gew.-%
Soll	1.88	100	2.80	100	1.88	100	2.80	100
Filtrat	0.02	1	1.48	53	0.03	2	1.56	56
Feststoff	1.63	87	1.03	37	1.52	81	0.88	31
Summe	1.65	88	2.51	90	1.55	83	2.44	87

Die Ergebnisse der Messungen des Uran-Gehalts (Tabelle 4) mittels LSC und Alpha-Spektrometrie zeigen, dass Uran im Feststoff vorliegt und nicht in Lösung geht. Die gemessene Gesamtaktivität der Proben mit LSC ist höher, als die Gesamtaktivität der mit Alpha-Spektrometrie gemessenen Uran-Isotope U-234 und U-235. Die Abweichung kann durch den Zerfall des Urans in Tochterisotope erklärt werden. Daher konnten auf diese Weise nur 60 % (A6-2008) bzw. 48 % (AA6-2008) des ursprünglichen Uran-Gehaltes wiedergefunden werden.

Tabelle 4: Ergebnisse der Bilanzierung für Uran (LSC und Alpha-Spektrometrie).

			A6 2008		AA6 2008	
			Lösung	Feststoff	Lösung	Feststoff
Gesamtaktivität	LSC	Bq/mL	5.1	512	38	302
U 234	Alpha	Bq/mL	3.3	273	21.6	145
U 235	Alpha	Bq/mL	0.1	12.2	1.3	5.8
U 234/U 235	Alpha		30	22	17	25
U 235+U 234	Alpha	Bq/mL	3.4	285.2	22.9	150.8
Masse U gesamt	Alpha	mg	0.00093	0.072	0.0065	0.058
Sollwert		mg	0.12		0.12	
% des Sollwerts			0.8	60.0	5.4	48.3

3.3.2 Ergebnisse Korngrößenfraktionierung

Nach der Aufbereitung der Proben mit Iso-Propanol, Wasser und Aceton wurden die in Tabelle 5 aufgeführten Massen und prozentualen Anteile der Korngrößenfraktionen ermittelt. Von den Proben, die mit Iso-Propanol und Wasser aufbereitet wurden, wurden die Fraktionen $< 2 \mu\text{m}$, $2 - 63 \mu\text{m}$ und $> 63 \mu\text{m}$ gewonnen. Für Aceton wurde nur der Gehalt an feinem und grobem Material bestimmt. Außerdem wurde der Gesamt-Feststoffgehalt (inklusive des Feststoffs der Bilanzierungsprobe) ermittelt.

Die mit Aceton aufbereiteten Proben zeigen die höchsten Massen von 2,86 g (A6-2008) bzw. 3,27 g (AA6-2008), da hier ein Großteil der Salze aus der Lauge noch in der Probe enthalten ist und nicht gelöst wurden. Die Verteilung zwischen grobem (ca. 70 Gew.-%) und feinem (ca. 30 Gew.-%) Material ist bei beiden Proben etwa identisch.

Die Proben, die mit Iso-Propanol aufbereitet wurden, zeigen eine deutlich geringere Masse von 1 g (A6-2008) bzw. 1,7 g (AA6-2008). Die Korngrößenverteilung zeigt, dass bei der Probe A6 2008 der größte Anteil der Partikel (60 Gew.-%) eine Größe von $< 2 \mu\text{m}$ besitzt, während bei der Probe AA6-2008 die Fraktion $> 63 \mu\text{m}$ den Hauptanteil (55 Gew.-%) bildet. Der Anteil der Fraktion $2 - 62 \mu\text{m}$ liegt bei 17 Gew.-% (A6-2008) bzw. 14 Gew.-% (AA6-2008).

Die mit Wasser behandelten Proben weisen die geringsten Massen von 0,53 g (A6-2008) bzw. 0,90 g (AA6-2008) auf. Die Korngrößenverteilung entspricht etwa der Korngrößenverteilung der mit Iso-Propanol aufbereiteten Proben.

Tabelle 5: Masse und prozentualer Anteil der abgetrennten Korngrößenfraktionen

Fraktionen		UAI _x -AI			
		A6 2008		AA6 2008	
		g	Gew.-%	g	Gew.-%
Iso-Propanol	$> 63 \mu\text{m}$	0.23	23	0.94	55
	$2 - 63 \mu\text{m}$	0.17	17	0.24	14
	$< 2 \mu\text{m}$	0.61	60	0.53	31
Summe		1.01	100	1.71	100
Wasser	$> 63 \mu\text{m}$	0.13	25	0.39	43
	$2 - 63 \mu\text{m}$	0.06	11	0.32	36
	$< 2 \mu\text{m}$	0.34	64	0.19	21
Summe		0.53	100	0.90	100
Aceton	grob	1.90	67	2.25	69
	fein	0.96	33	1.02	31
Summe		2.86	100	3.27	100
Bilanzierung					
ohne Fst.-Anteil der Lauge		4.84		2.55	
Summe		9.24		8.42	

3.3.3 Ergebnisse REM

Behandlung mit Aceton

Die mit Aceton aufbereiteten Proben enthalten einen sehr hohen Anteil an MgCl_2 . Während der Präparation ziehen besonders die feinen Proben Wasser aus der Umgebung, sodass sich die Salze lösen. In der Probenkammer unter Vakuum kristallisieren die Salze wieder aus, was an der Tropfenform der Partikel zu erkennen ist. Durch EDX-Analysen wurden hauptsächlich die Elemente Cl, Mg, Al und O identifiziert. In geringeren Mengen konnten auch Fe und U gemessen werden. In den groben Fraktionen sind auf größeren Partikeln sekundäre Phasen aufgewachsen.

Behandlung mit Isopropanol

a.) Fraktion > 63 μm :

In der Übersichtsaufnahme ist zu erkennen, dass die größten Partikel der > 63 μm -Fraktion über 500 μm groß sind. Bei Abbildung 10 handelt es sich um ein BSE-Bild (Rückstreuelektronen-Bild), d.h. helle Bereiche zeigen schwere Elemente und dunkle Bereiche leichte Elemente an. Bei den hellen Bereichen handelt es sich bei diesen Proben entweder um Fe oder U. Die abgetrennten Körner bestehen hauptsächlich aus Aggregaten, bei denen sekundäre Phasen auf der Oberfläche der groben Körner aufgewachsen sind.

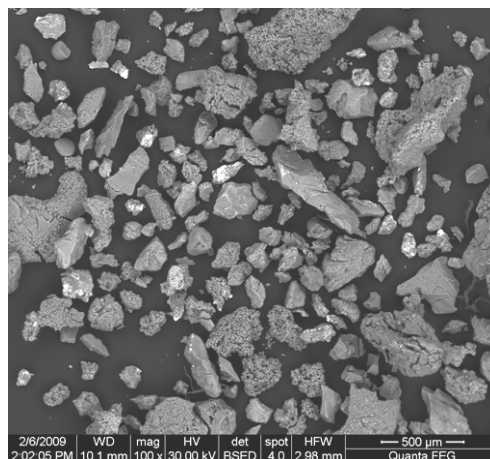


Abbildung 9: Übersichtsaufnahme (BSE) der Probe A6-2008 Iso-Propanol > 63 μm .

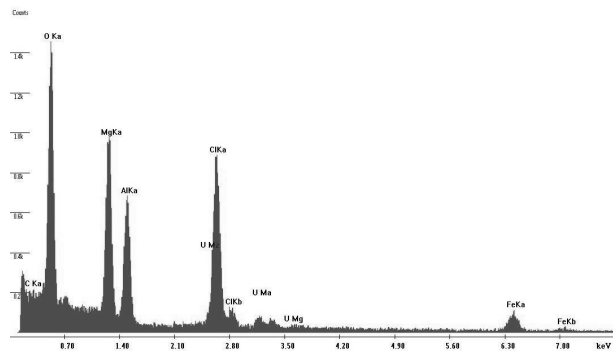
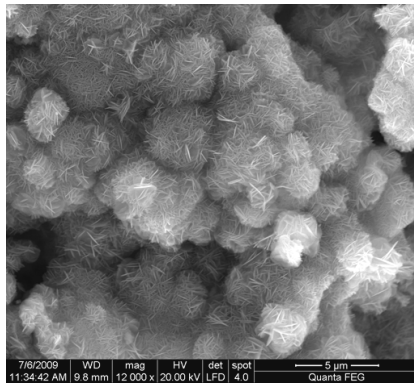
Abbildung 11a zeigt die für LDHs typische aus plättchenförmigen Kristallen aufgebaute Sandrosenstruktur. Mittels EDX-Analyse konnten die Elemente Mg, Al, Cl und O identifiziert werden. In geringeren Mengen wurden auch Fe und U detektiert.

Eine weitere sekundäre Phase besteht aus würfelförmigen Kristallen, die aus Al, Cl und O bestehen (Abbildung 11b). Bei dieser Phase könnte es sich um Lesukit handeln.

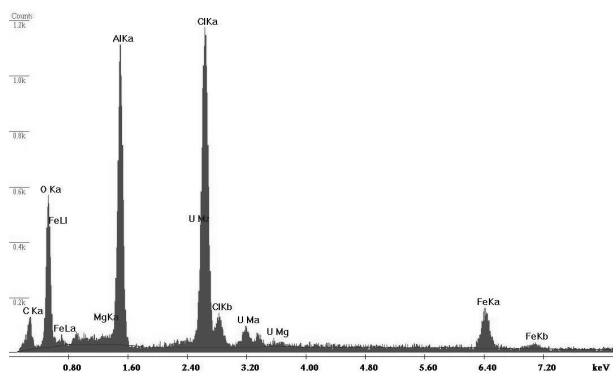
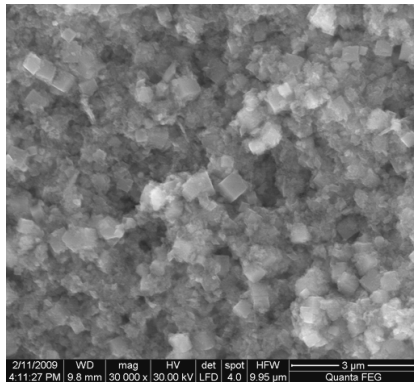
Uran liegt häufig in groben Aggregaten zusammen mit Al vor. Die hellen Bereiche in Abbildung 11c entsprechen Uran die hellgrauen Bereiche Aluminium. Das EDX-Spektrum zeigt außerdem Sauerstoff, was auf eine Oxidation des Aluminium (und Urans) hindeutet (Uranite Phase ?).

Des Weiteren treten Fe-Verbindungen auf, wie die in Abbildung 11d dargestellten plättchenförmigen Kristalle, die aus Fe, Cl und O bestehen (LDH-Typ, green rust).

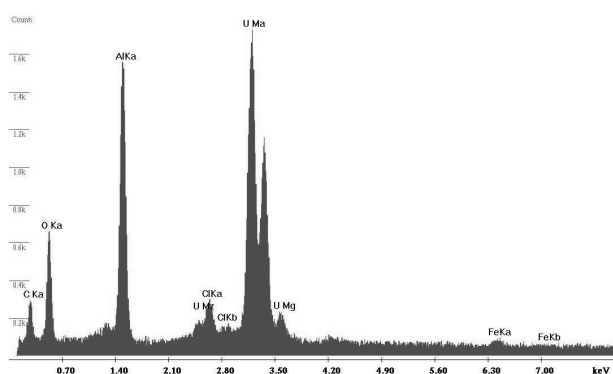
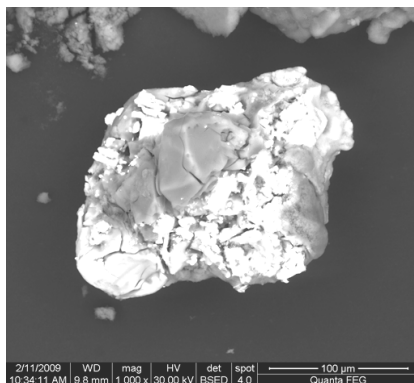
a)



b)



c)



d)

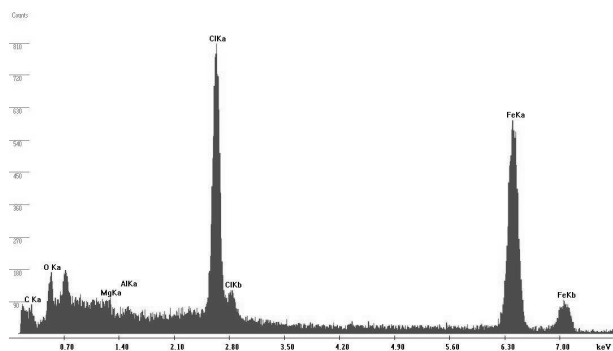
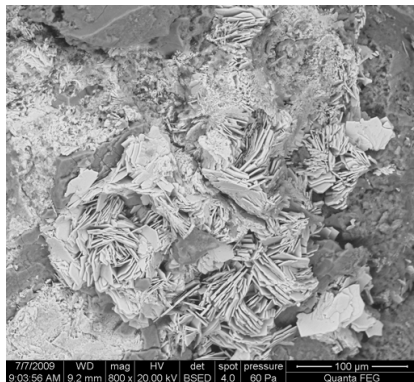


Abbildung 10: a) AA6-2008 Sandrosenstruktur LDH (SE); b) A6-2008 würfelförmige Kristalle Lesukit? (SE); c) A6-2008 Uran (BSE); d) AA6-2008 Fe-Mineral (BSE)

b.) *Fraktion 2 – 63 μm*

Die Übersichtsaufnahme zeigt größere Körner mit glatter Oberfläche, die aus Al, O und Cl bestehen sowie feinkörnigere Aggregate (Abbildung 12).

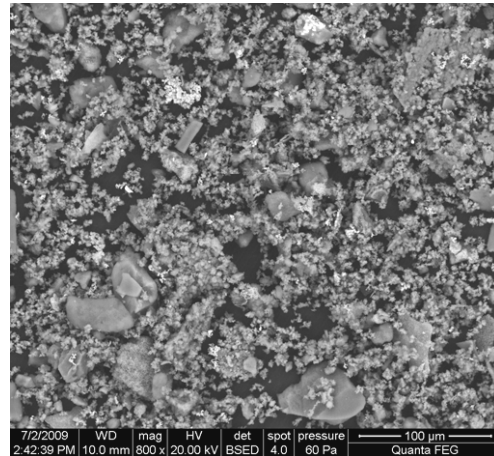
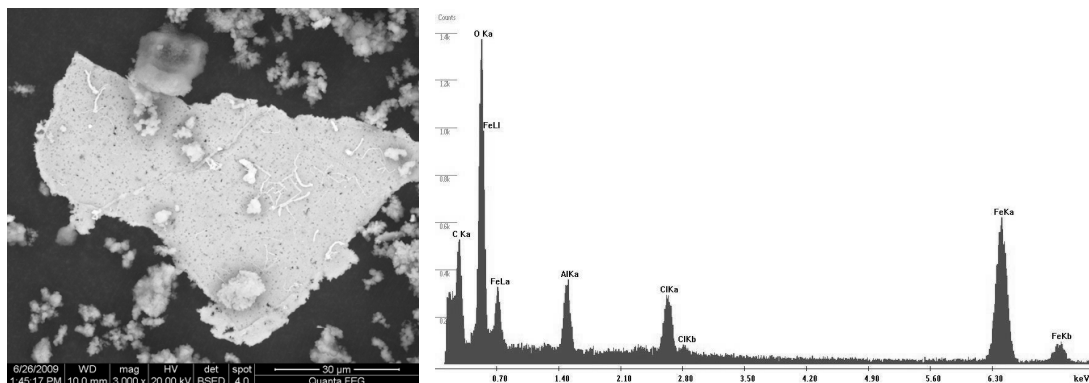


Abbildung 11: Übersichtsaufnahme (BSE) der Probe AA6-2008 Iso-Propanol 2 - 63 μm

a)



b)

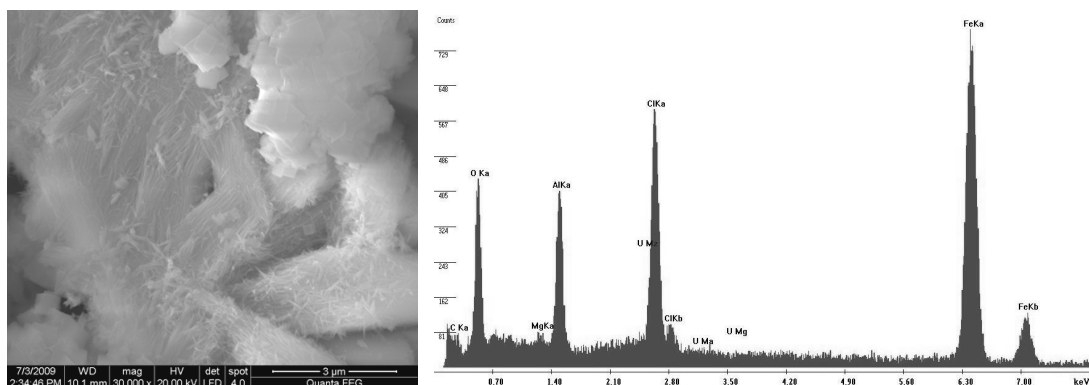


Abbildung 12:a.) A6 2008 Kruste aus Fe-Mineralen (BSE); b) AA6 2008 faserig ausgebildete Kristalle (SE).

In der Fraktion 2 – 63 μm treten häufig Fe-Mineralen auf, die gröbere Krusten ausbilden. Diese Krusten sind bei der Trocknung entstanden, da die Körner über 63 μm groß sind (Abbildung 13a). Es treten ebenfalls faserig ausgebildete Kristalle auf (Abbildung 13b). Wie in der zuvor beschriebenen Fraktion (größer 63 μm), treten in dieser Fraktion (2 – 63 μm) auch LDHs, Aluminiumoxide/-hydroxide/-chloride, der würfelförmige Lesukit(?) und Uran zusammen mit Aluminium auf.

c.) *Fraktion < 2 μm*

Die Übersichtsaufnahme (Abbildung 14) der < 2 μm -Fraktion zeigt, dass die feinen Partikel der Probe beim Trocknen grobe krustenförmige Aggregate bilden.

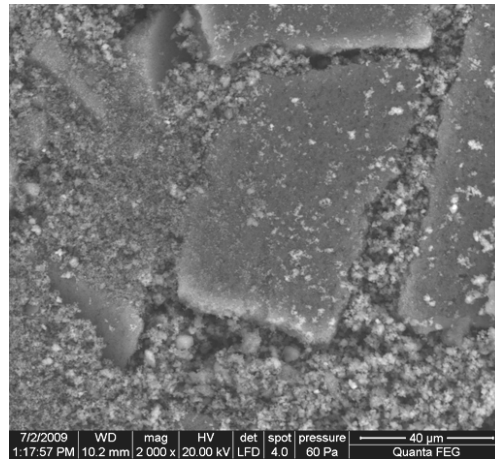
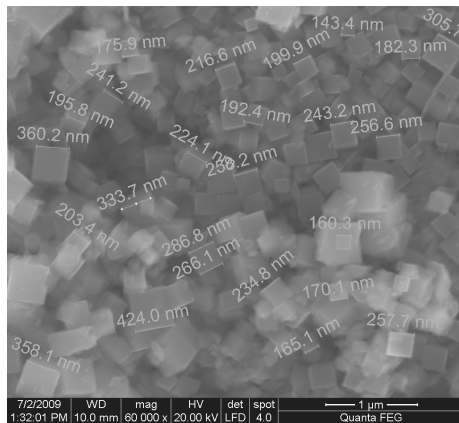


Abbildung 13: Übersichtsaufnahme (BSE) der Probe AA6-2008 Iso-Propanol < 2 μm

Die würfelförmigen Kristalle der Al, Cl, O Verbindung (Lesukit) stellen den Hauptbestandteil der mit Iso-Propanol aufbereiteten < 2 μm -Fraktion dar. Die Kristalle wurden vermessen und die Kantenlängen der Würfel sind in Abbildung 15a abgebildet. LDHs mit der typischen Sandrosenstruktur wurden in geringeren Mengen gefunden (Abbildung 15b). Außerdem treten Fe-Mineralen auf, die als Krusten oder einzelne Kristalle ausgebildet sind.

a)



b)

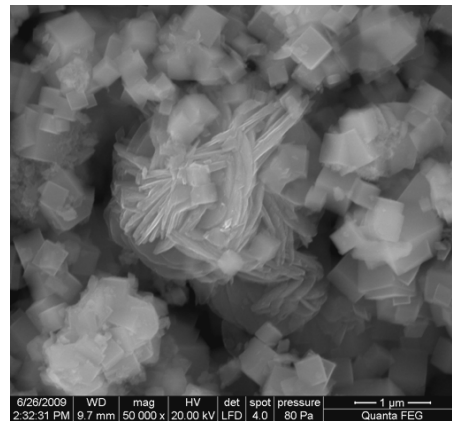


Abbildung 14:a) AA6 2008 würfelförmige Kristalle (SE); b) A6 2008 LDH-Sandrose (SE).

Ergebnisse für die Aufarbeitung mit Wasser

a.) *Fraktion > 63 µm*

Den Hauptbestandteil bilden grobe Aggregate aus Aluminiumoxiden/-hydroxiden. Außerdem treten Eisenoxide/-hydroxide auf, die als Krusten ausgebildet sind (hellere Bereiche in Abbildung 16).

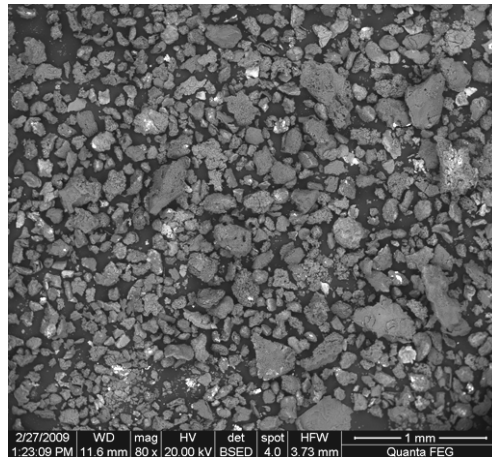


Abbildung 15:Übersichtsaufnahme der Probe A6-2008 Wasser > 63 µm

U tritt zusammen mit Al in grobkörnigen Aggregaten, die etwa 20-50 µm groß sind, auf (Abbildung 17). Die Fraktion enthält weniger Mg und Cl, da Bischofit und andere Al-Chloride gelöst werden. Trotzdem konnten LDHs identifiziert werden.

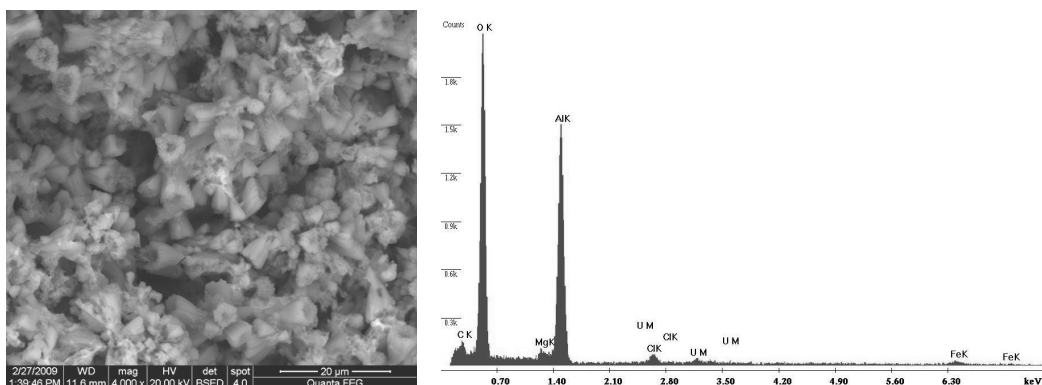


Abbildung 16:A6-2008 Aluminiumoxide/-hydroxide (BSE)

b.) *Fraktion 2 – 63 μm*

In dieser Fraktion bilden Aluminiumoxide/-hydroxide den Hauptanteil (Abbildung 18). Außerdem treten Fe-Minerale (Aggregate, Krusten, Kristalle) und U auf.

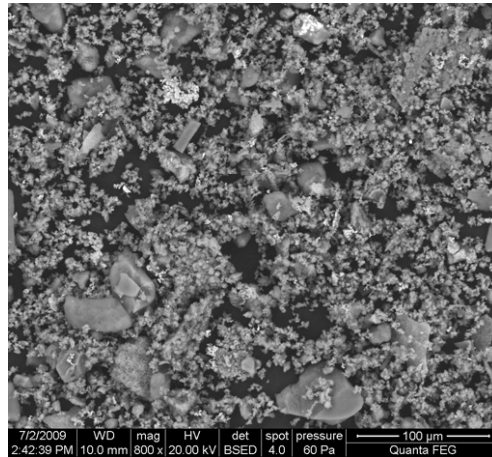


Abbildung 17:Übersichtsaufnahme der Probe AA6-2008 Wasser 2 - 63 μm .

c.) *Fraktion < 2 μm*

Wie in den beiden anderen Fraktionen der mit Wasser aufbereiteten Probe sind Aluminiumoxide/-hydroxide dominierend (Abbildung 19). Einige Anteile an Fe-Minerale konnten identifiziert werden.

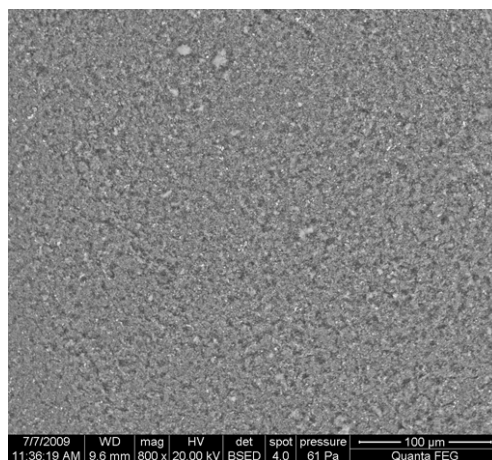
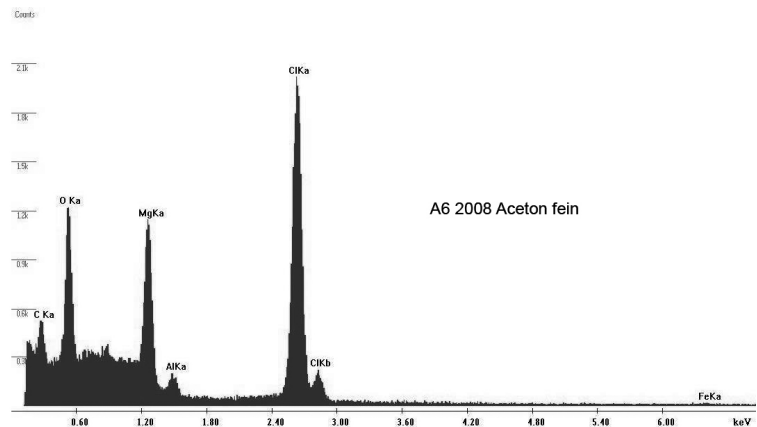
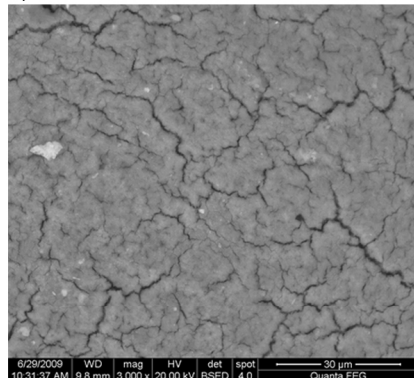


Abbildung 18:Übersichtsaufnahme der Probe AA6-2008 Wasser < 2 μm

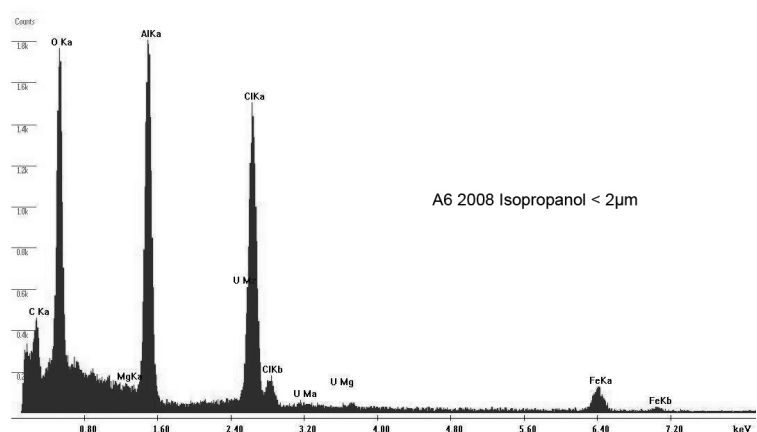
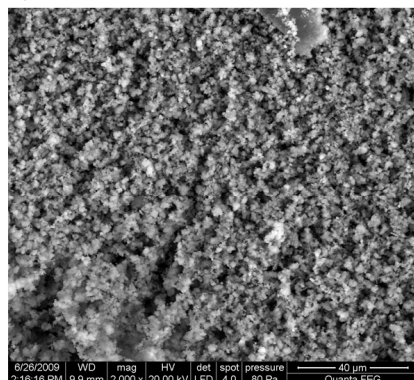
Reproduzierbarkeit der Probenaufarbeitung am Beispiel der Feinfraktionen

Für die semiquantitative Analyse mittels EDX wurden aus zwei identisch durchgeführten Auslaugexperimenten nur Proben aus der Feinfraktionen, d.h. kleiner $2\mu\text{m}$ entnommen. Für jede entnommene Probe wurden an unterschiedlichen Stellen des Präparats zwei bis vier Flächen gemessen. Abbildung 20 zeigt am Beispiel der Probe A6-2008 jeweils eine gemessene Fläche für die mit Aceton (a), Iso-Propanol (b) und Wasser (c) aufbereitete Probe, sowie die entsprechenden EDX-Spektren.

a)



b)



c)

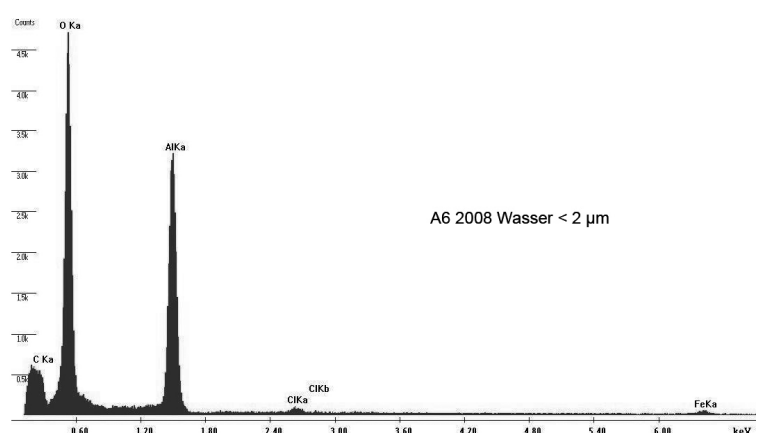
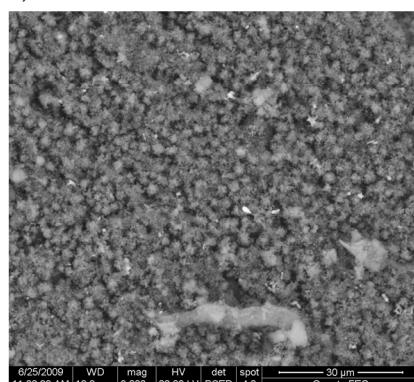
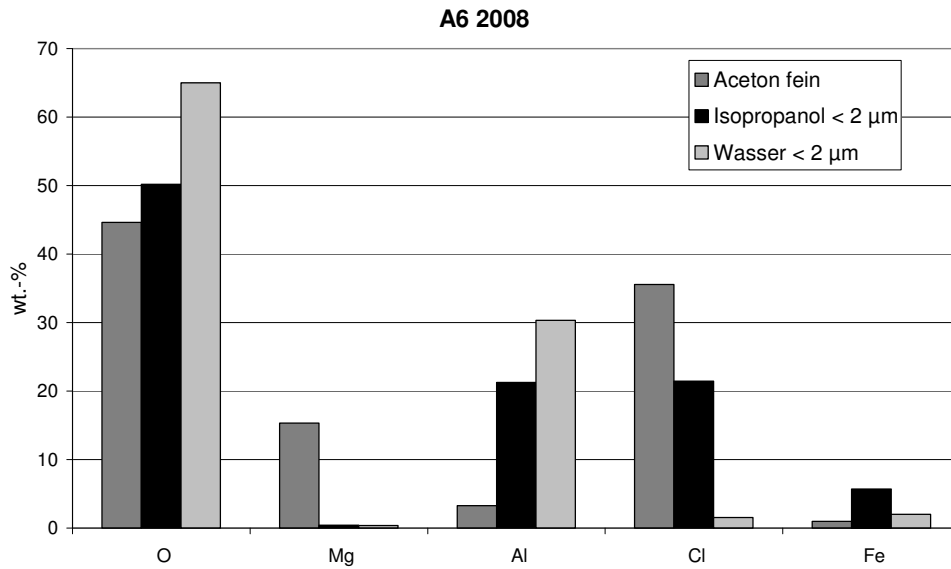


Abbildung 19: Analytierte Flächen und EDX-Spektren der Feinfraktionen der Probe A6-2008 a) Aceton fein; b) Iso-Propanol $< 2\mu\text{m}$; c) Wasser $< 2\mu\text{m}$.

a)



b)

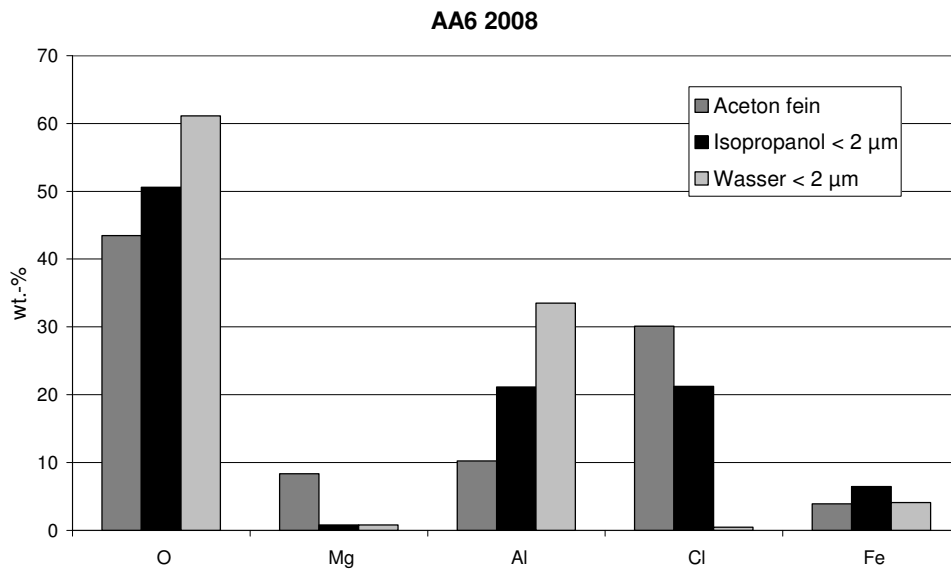


Abbildung 20: Ergebnisse der semiquantitativen Analyse der mit Aceton, Iso-Propanol und Wasser aufbereiteten Feinfraktionen der Proben a) A6-2008 und b) AA6 2008.

Zusammenfassend lässt sich folgendes festhalten (Abbildung 21):

- die mit Aceton aufbereiteten Proben zeigen die höchsten Mg- und Cl-Gehalte, d.h. der hauptsächlich vorliegende Bischofit ist nicht gelöst.

- die mit Iso-Propanol aufbereiteten Proben zeigen geringere Mg- und Cl-Gehalte, d.h. der Bischofit ist gelöst aber der LDH ist vorhanden. Zudem fanden sich hohe Al-, O- und Cl-Gehalte, die auf einen Lesukit hindeuten. Fe konnte angereichert werden, und liegt wahrscheinlich in Form einer Chloro-Hydroxy-Oxy-Verbindung vor.
- die mit Wasser aufbereitete Probe zeigte die geringsten Mg- und Cl-Gehalte, d.h. der Lesukit und der Bischofit wurden vollständig gelöst. LDHs sind vorhanden. Die Al- und O-Gehalte hingegen waren sehr hoch und es könnten verschiedene Al-Hydroxy-Oxy-Verbindungen vorliegen.

Die erzielten Ergebnisse zeigten für die Proben aus den identisch durchgeführten Auslaugexperimenten eine hohe Vergleichbarkeit, d.h. die Aufarbeitungsschritte sind reproduzierbar.

Zusammenfassung aus den REM und EDX Ergebnissen

In den Fraktionen, die mit Isopropanol aufgearbeitet wurden und größer 2 μm waren, konnten eindeutig LDHs, U und Al-Hydroxy-Oxy-Verbindungen sowie Al in Gesellschaft mit O und Cl ausgemacht werden. In der Fraktion kleiner 2 μm hingegen liegt als Hauptbestandteil wahrscheinlich ein Lesukit vor.

Für die Fraktionen, die in Wasser aufbereitet wurden, ergab sich ein anderes Bild. In den Fraktionen größer 2 μm finden sich bevorzugt Al-, Fe- und U-Hydroxy-Oxy-Verbindungen und LDHs, hingegen kein Lesukit in der Fraktion kleiner 2 μm . In der kleiner 2 μm Fraktion sind nur Aluminiumhydroxide vorhanden.

3.3.4 Röntgenbeugungsuntersuchungen

Für die Messungen wurde ein Pulverdiffraktometer D8 Advance von Bruker-AXS verwendet. Da die Autoklavenexperimente unter endlagertypischen Bedingungen durchgeführt wurden, mussten zudem die sekundären Phasen während der Röntgenbeugungsuntersuchungen unter vergleichbarer, d. h. unter Kohlendioxid- und sauerstofffreier Atmosphäre gemessen werden. Für die Gewährleistung einer entsprechenden Umgebung wurde für die Untersuchung eine Klimakammer MRI Hot Humidity der Firma Bruker-AXS verwendet. Die Messungen erfolgten hierbei unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur.

Die sekundären Phasen wurden zum einen Korngrößen-spezifisch $< 2\ \mu\text{m}$, $2 - 63\ \mu\text{m}$ sowie größer $63\ \mu\text{m}$ und zum anderen in Abhängigkeit von dem gewählten Aufbereitungsmedium Wasser bzw. Isopropanol untersucht. Aus jeder der insgesamt 6 durchgeführten Messungen resultiert ein Diffraktogramm bei dem die registrierte Intensität über dem Beugungswinkel $2\text{-}\theta$ aufgetragen wird. Die winkelabhängigen Reflexlagen sind phasenspezifisch, so dass anhand einer Datenbanksuche die im Feststoff vorhandenen kristallinen Bestandteile sich identifizieren lassen. Im Anschluss wurden mit der Rietveldsoftware BGMN diese Bestandteile quantitativ abgeschätzt. Den verschiedenen Phasengemischen der einzelnen Fraktionen wurde ein interner Standard (Zinkoxid) in bekannter Menge hinzugemischt, so dass neben den kristallinen Bestandteilen auch noch der Anteil der amorphen Phasen mengenmäßig abgeschätzt werden konnte. Der amorphe Anteil wird pauschal angegeben, da die einzelnen Phasen des amorphen Anteils mit dieser Methode nicht unterscheidbar sind.

Korngrößenfraktionierung im System „Wasser“

Die Gesamtmenge an Sekundärphase wurde wie in Kapitel 3.3.2 angegeben in vier Teile aufgeteilt. Tabelle 6 zeigt die für das System „Wasser“ ermittelten Massenanteile, die auf die jeweiligen Fraktionen bezogen sind.

Tabelle 6: Fraktionsspezifische Massenanteile für das System „Wasser“

FRAKTIONSSPEZIFISCHE MASSENANTEILE		
Fraktion	Einwaage [g]	Massenprozent [%]
< 2 μm	0,1881	21,00
2 – 63 μm	0,3198	35,70
> 63 μm	0,3880	43,31

- *Wasser – Fraktion < 2 μm*

In Abbildung 22 ist das Diffraktogramm der mit Wasser aufbereiteten Fraktion < 2 μm dargestellt. Das untergrundkorrigierte Diffraktogramm zeigt in einem 2-Theta-Winkelbereich von 15° bis 90° die gemessenen Reflexlagen der sekundären Phasen, die hauptsächlich aus drei verschiedenen $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Modifikationen bestehen. Im Detail wurden Bayerit, Gibbsit und Nordstrandit identifiziert.

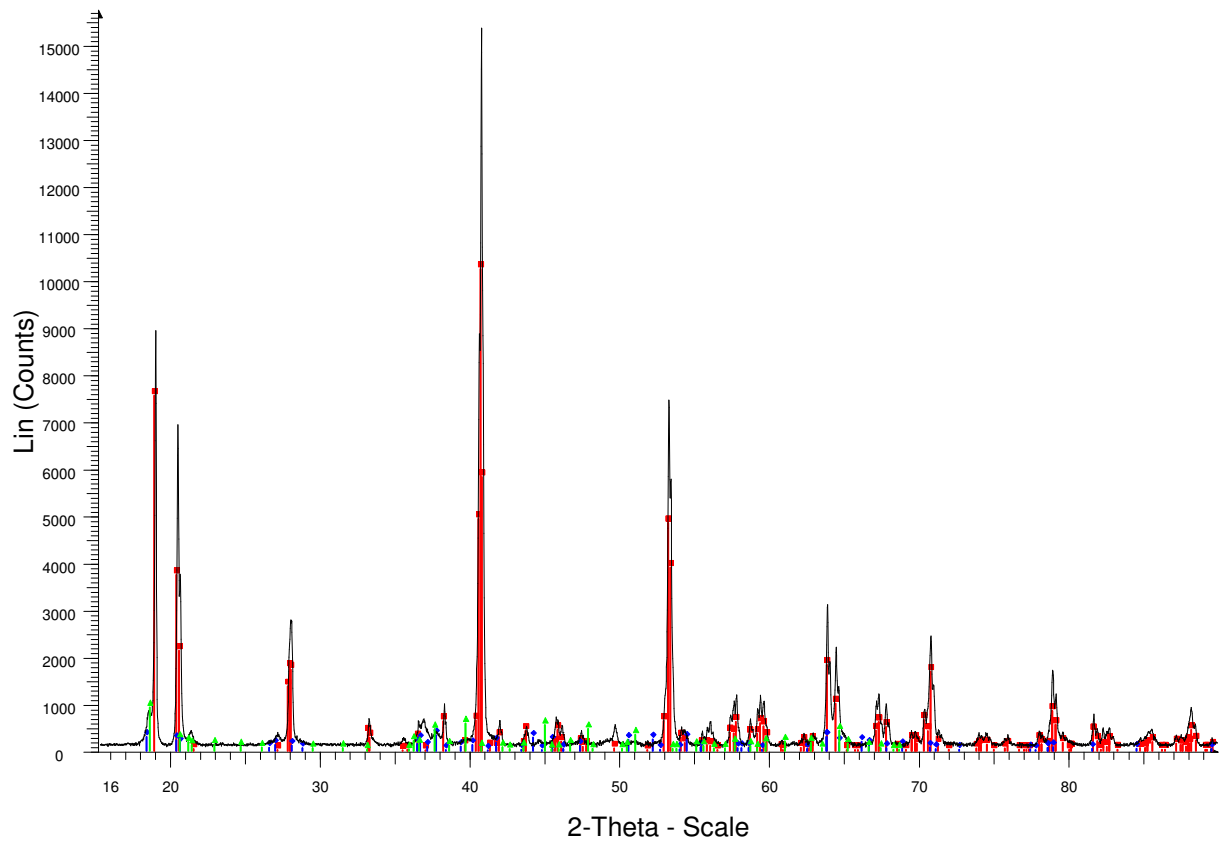


Abbildung 21: Diffraktogramm der Fraktion <2 μm , Wasser

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammengefasst. Die mit "PDF¹-Eintrag" überschriebene Spalte bezeichnet den Eintrag der Datenbank, mit deren Hilfe die jeweilige Phase im Diffraktogramm bestimmt worden ist.

¹Abk. PDF: Powder Diffraction File

Tabelle 7: Phasenbestand der Fraktion < 2 µm für das System „Wasser“

FRAKTION < 2 µM			
Phase	Zusammensetzung	PDF-Eintrag	Farbe in Abb. 20
Bayerit	Al(OH) ₃	01-074-1119	Rot
Nordstrandit	Al(OH) ₃	00-024-0006	Grün
Gibbsit	Al(OH) ₃	00-033-0018	Blau

In der nachfolgenden Tabelle 8 ist neben den quantitativen Anteilen der kristallinen Phasen auch der amorphe Anteil mit aufgeführt.

Tabelle 8: Quantitativer Phasenbestand der Fraktion < 2 µm für das System „Wasser“

FRAKTION < 2 µM			
Phase	Rel. Anteil [%]	Fehler [%]	Massenanteil [g]
Bayerit	43,46	0,57	0,0817
Mordstrandit	6,72	0,43	0,0527
Gibbsit	28,00	1,30	0,0126
Amorpher Anteil	21,90	1,40	0,0412

- *Wasser – Fraktion < 2-63 µm*

Die mit Wasser aufbereitete Fraktion 2 – 63 µm, zeigt einen ähnlichen Phasenbestand wie die vorher besprochene Fraktion < 2µm. Es lassen sich jedoch zwei isolierte Peaklagen (bei ca. 11,60° und 23,30°) mit geringer Intensität den typischen Basisreflexen einer magnesiumhaltigen LDH-Phase zuordnen. Diese Peaklagen wurden exemplarisch Meixnerit zugeordnet, da die genaue Zusammensetzung dieser Schichtstrukturen in ihrer chemischen Zusammensetzung starken Schwankungen unterworfen ist. Aus Gründen der besseren Anschaulichkeit ist das in Abbildung 23 dargestellte Diffraktogramm (2-Theta Bereich von 5° -75°) wieder untergrundkorrigiert. Der Präparathöhenfehler wurde mit ca. 250 µm angenommen.

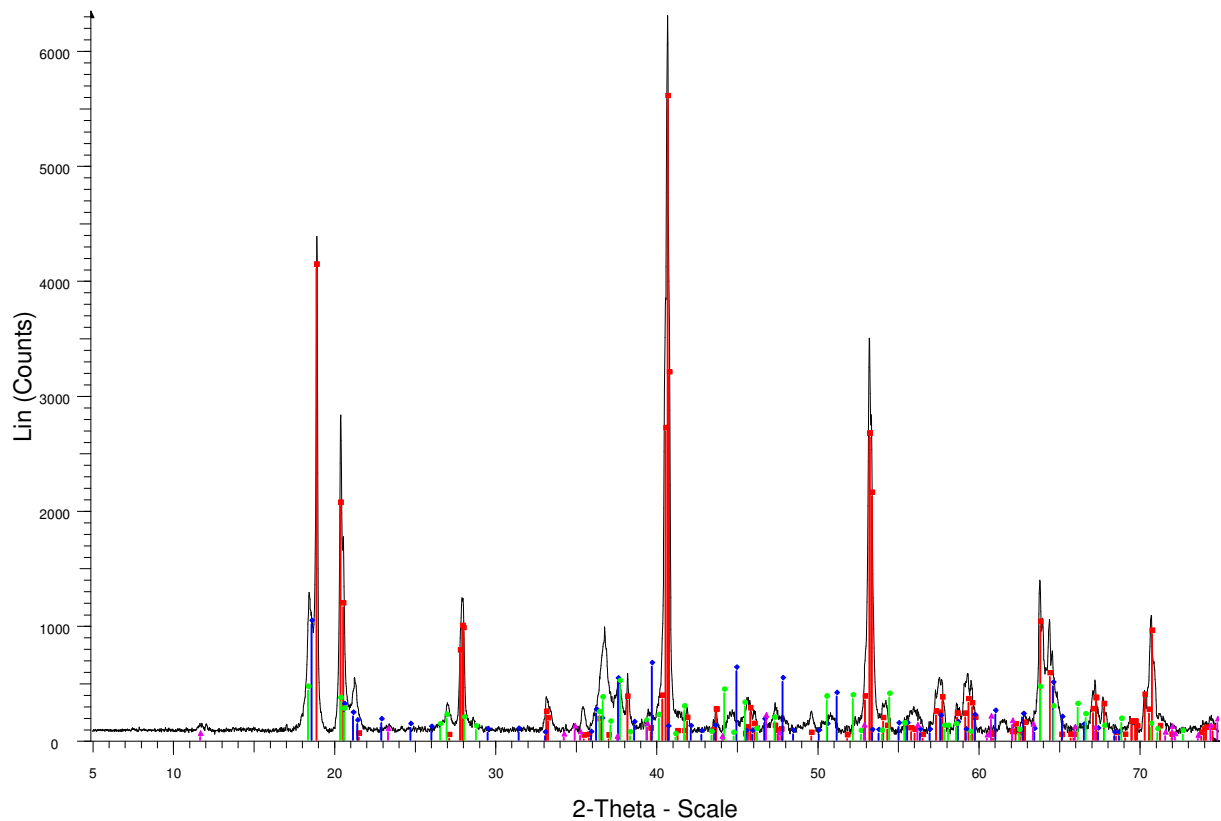


Abbildung 22: Diffraktogramm der Fraktion 2 - 63 μm , Wasser

Die nachfolgende Tabelle 9 fasst die gefundenen Phasen für diese Fraktion zusammen. Die als LDH aufgeführte Phase wurde exemplarisch mit dem PDF-Datenbankeintrag "00-050-1684" ausgewählt, da die Peaklagen dieser LDH-Phase stellvertretend mit den gemessenen Peaks sehr gut übereinstimmen. Die Zusammensetzung der LDH-Phasen umfasst jedoch ein deutlich größeres Elementspektrum als die in nachfolgender Tabelle 8 aufgeführte Zusammensetzung.

Tabelle 9: Phasenbestand der Fraktion 2 - 63 µm für das System „Wasser“

FRAKTION 2 -63 µM			
Phase	Zusammensetzung	PDF-Eintrag	Farbe in Abb. 21
Bayerit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	01-074-1119	Rot
Gibbsit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	00-033-0018	Blau
Nordstrandit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	00-024-0006	Grün
LDH	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4\text{H}_2\text{O}^2$	00-050-1684	Violett

In der nachfolgenden Tabelle 10 sind neben den quantitativen Anteilen der kristallinen Phasen auch der amorphe Anteil mit aufgeführt.

Tabelle 10: Quantitativer Phasenbestand der Fraktion 2 - 63 µm für das System „Wasser“

FRAKTION 2 – 63 µM			
Phase	Rel. Anteil [%]	Fehler [%]	Massenanteil [g]
Bayerit	26,60	1,50	0,0851
Gibbsit	30,20	6,60	0,0966
Nordstrandit	15,70	2,30	0,0502
Mg-haltige LDH	1,30	1,70	0,0042
Amorpher Anteil	26,20	6,10	0,0838

- *Wasser – Fraktion > 63 µm*

Abbildung 24 zeigt das Diffraktogramm (2-Theta-Bereich von 10° - 100°) für die mit Wasser aufbereitete Fraktion > 63 µm. Letzteres wurde zur Erhöhung der Anschaulichkeit

² Zusammensetzung exemplarisch,. Stellvertretend ausgewählt für LDH-Phasen

des gefunden Phasenbestands einer Untergrund- und Präparathöhenfehlerkorrektur unterzogen (ca. 125µm).

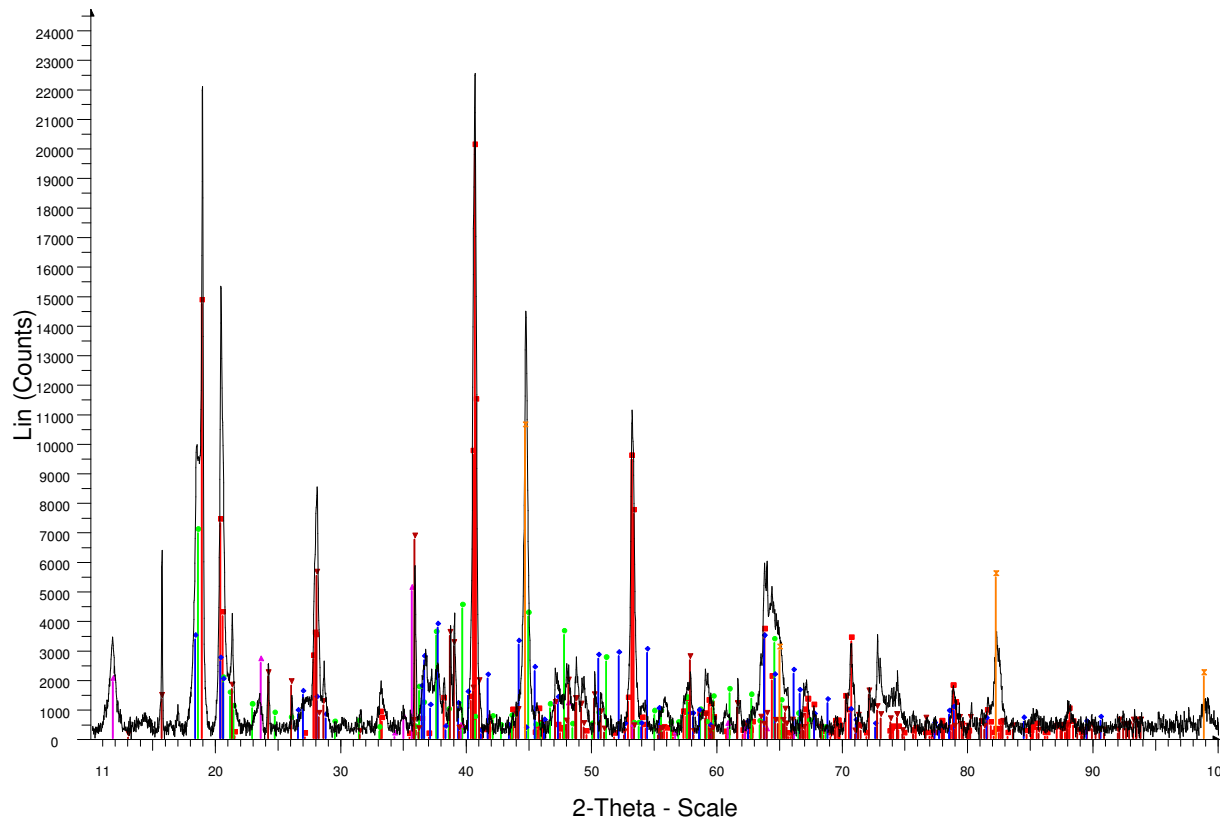


Abbildung 23: Diffraktogramm der Fraktion > 63 µm

Im Gegensatz zu den kleineren Fraktionen zeigt sich in der Fraktion > 63 µm eine zunehmende Anzahl identifizierbarer Phasen. Der Phasenbestand besteht nach wie vor aus den Aluminiumhydroxiden Bayerit, Gibbsit und Nordstrandit sowie Mg-haltige LDH-Verbindungen. Der Zuwachs an Intensität, d. h. an Peakhöhe bedeutet neben einer verlässlichen Identifizierung auch eine quantitative Zunahme dieser Phase gegenüber den Al-Hydroxiden. Neu hinzugekommen bzw. als weitere Phasen konnten Reste der Brennstofflegierung UAl_4 und elementares Eisen identifiziert werden. In der folgenden Tabelle 11 sind die Ergebnisse für diese Fraktion noch einmal zusammengefasst. In der nachfolgenden Tabelle 12 ist neben den quantitativen Anteilen der kristallinen Phasen auch der amorphe Anteil mit aufgeführt.

Tabelle 11: Phasenbestand der Fraktion > 63 µm für das System „Wasser“

FRAKTION >63 µM			
Phase	Zusammensetzung	PDF-Eintrag	Farbe in Abb. 22
Bayerit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	01-074-1119	Rot
Gibbsit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	00-033-0018	Blau
Nordstrandit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	00-024-0006	Grün
Mg-haltige LDH	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}^3$	00-050-1684	Violett
UAl_x -Legierung	UAl_4	00-050-1516	Braun
Eisen (elementar)	Fe	00-006-0696	Gelb

Tabelle 12: Quantitativer Phasenbestand der Fraktion > 63 µm für das System „Wasser“

FRAKTION > 63 µM			
Phase	Rel. Anteil [%]	Fehler [%]	Massenanteil [g]
Bayerit	6,63	0,45	0,0257
Gibbsit	27,20	5,20	0,1055
Nordstrandit	6,58	0,83	0,0255
Mg-haltige LDH	18,30	8,80	0,0710
UAl_x -Legierung	0,54	0,29	0,0021
Eisen (elementar)	3,28	0,09	0,0127
Amorpher Anteil	37,20	0,97	0,1455

³ Zusammensetzung exemplarisch, . Stellvertretend ausgewählt für LDH-Phasen

Zusammenfassung der quantitativen Anteile im System „Wasser“

Die festen Bestandteile wurden nach Ablauf des Korrosionsversuchs in die Fraktionen < 2, 2 - 63 und > 63 µm aufgetrennt und korngrößenabhängig gewogen. In Tabelle 13 sind alle aufbereiteten Phasen mengenmäßig aufgeführt.

Tabelle 13: Quantitativer Phasenbestand aller Fraktionen für das System „Wasser“

VERTEILUNG DER IDENTIFIZIERTEN PHASEN		
Phase	Rel. Anteil [%]	Massenanteil [g]
Bayerit	21,49	0,1925
Gibbsit	28,43	0,2548
Nordstrandit	9,86	0,0884
LDH	8,39	0,0752
UAl _x -Legierung	0,23	0,0021
Eisen	1,42	0,0127
Amorpher Anteil	30,18	0,2705

Korngrößenfraktionierung im System „Isopropanol“

Die Gesamtmenge an Sekundärphasen wurde wie in Kapitel 3.3.2 angegeben in vier Teile aufgeteilt. Tabelle 14 zeigt die für das System „Isopropanol“ ermittelten Massenanteile, die auf die jeweiligen Fraktionen bezogen sind.

Tabelle 14: Fraktionsspezifische Massenanteile für das System „Isopropanol“

FRAKTIONSSPEZIFISCHE MASSENANTEILE		
Fraktion	Einwaage [g]	Massenprozent [%]
< 2 µm	0,5320	31,15
2 – 63 µm	0,2370	13,88
> 63 µm	0,9388	54,97

- *Isopropanol – Fraktion < 2µm*

Im Vergleich zu der mit Wasser aufbereiteten Fraktion < 2 µm (siehe Abbildung 25) zeigen sich in der gleichen Fraktion, jedoch mit Isopropanol aufbereitet, deutliche Unterschiede hinsichtlich des im entsprechenden Diffraktogramm (Abbildung 23) beobachtbaren Phasenbestands. In dem dargestellten untergrundkorrigierten 2-Theta-Winkelbereich zwischen 5° bis 55° (Präparathöhenkorrektur ca. 300 µm) können die gemessenen Reflexlagen hauptsächlich nur einer Phase, einem Aluminiumchloridhydroxyhydrat (PDF-Eintrag 00-050-1640, violett) zugeordnet werden. Diese Phase findet sich in der Natur als das Mineral Lesukit wieder. Wenige kleinere beobachtbare Reflexe im unteren 2-Theta-Bereich (< 15°) sowie bei ca. 34° - 35° konnten bislang keinen weiteren Phasen klar zugeordnet werden, da diese aufgrund der sehr geringen Reflexintensität lediglich akzessorisch neben Lesukit vorliegen. Möglich wäre eine Verbindung mit vermuteter Schichtstruktur, da der Reflex bei einem 2-Theta-Winkel von ca. 10,18° den doppelten Abstand (ca. 8,68 Å) der atomaren Netzebenen aufweist als der Reflex bei einem 2-Theta-Winkel von ca. 20,44° (ca. 4,34 Å) und beide Peaklagen sehr hervortreten. Noch deutlicher wird diese Beobachtung in den Fraktionen > 2 µm. In den Rietveldberechnungen wurde zur quantitativen Abschätzung eine LDH-Struktur mit Sulfat in der Zwischenschicht verwendet, da dieses sphärische Anion (Tetraeder) den Schichtabstand in LDH-Strukturen gegenüber Chloridionen noch zusätzlich zu weiten vermag.

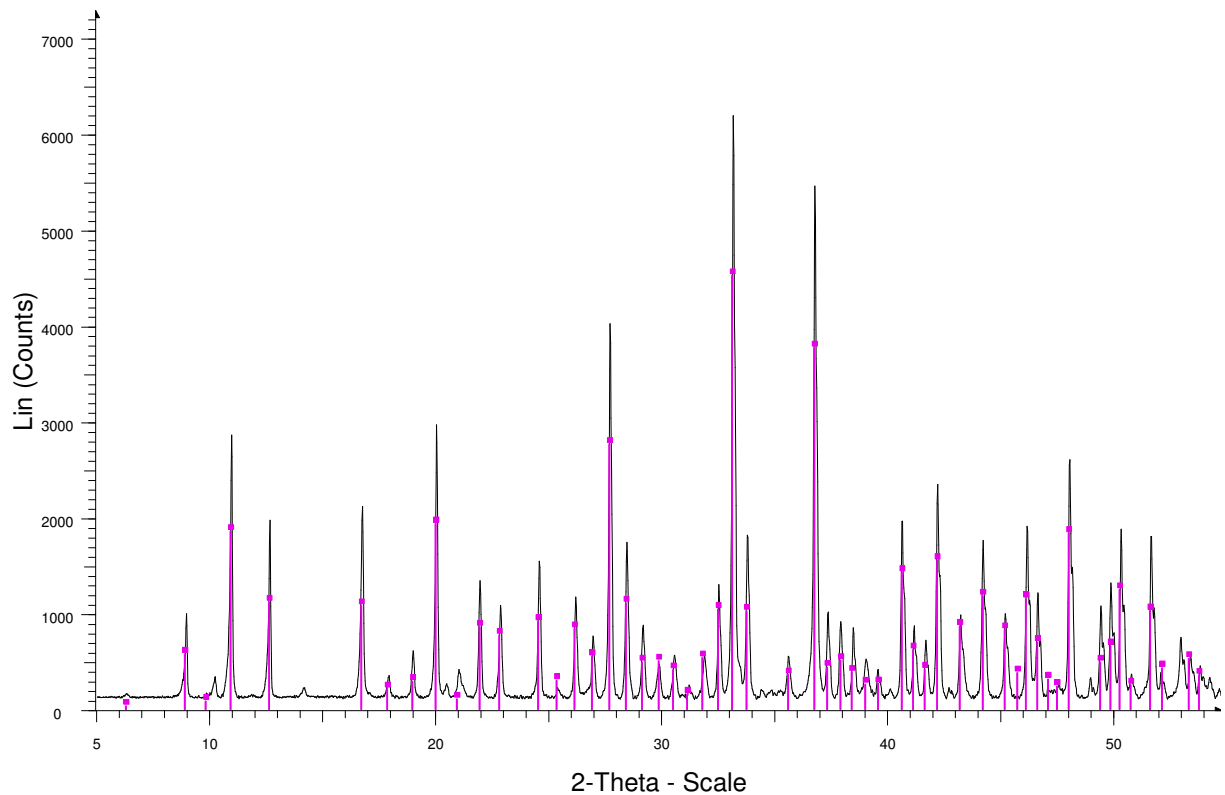


Abbildung 24: Diffraktogramm der Fraktion <2 μm , Isopropanol

In der nachfolgenden Tabelle 15 ist neben den quantitativen Anteilen der kristallinen Phasen auch der amorphe Anteil mit aufgeführt.

Tabelle 15: Quantitativer Phasenbestand der Fraktion < 2 µm für das System „Isopropanol“

FRAKTION < 2 µm			
Phase	Rel. Anteil [%]	Fehler [%]	Massenanteil [g]
Lesukit	43,74	0,77	0,2327
LDH (Sulfathaltig)	2,00	0,20	0,0106
Amorpher Anteil	54,26	0,80	0,2887

- *Isopropanol – Fraktion < 2-63 µm*

In Abbildung 26 ist das Diffraktogramm (2-Theta-Bereich von 5° – 55°) für die mit Isopropanol aufbereitete Fraktion 2 – 63 µm dargestellt. Eine Untergrund- und Präparathöhenkorrektur (hier: ca. 125 µm) wurde aus Gründen der besseren Anschaulichkeit wiederum durchgeführt. Im Vergleich mit der Fraktion < 2 µm (siehe Abbildung 23) zeigt sich deutlich, dass die beobachtbaren Reflexe nun nicht mehr ausschließlich einer Phase, dem Lesukit, zugeordnet werden können. Dieser lässt sich zwar erneut klar und zweifelsfrei identifizieren, ist nun jedoch mit Resten von nicht korrodiertem Kernbrennstoff UAl_4 sowie mit LDH-Verbindungen⁴ vergesellschaftet. Für den Ersteren wurden die Reflexlagen im Diffraktogramm mit zwei PDF-Einträgen ermittelt (siehe Tabelle 14). Weiterhin ist als eisenhaltige Phase Akaganeite hinreichend sicher identifiziert worden. Eisenoxide, -oxychloride als auch -oxyhydroxide können als sekundäre Phasen eventuell noch zusätzlich vermutet werden. In Tabelle 16 sind die Ergebnisse für diese Untersuchung zusammengefasst.

⁴ Stellvertretend für LDH wurden die Meixneritreflexlagen gewählt

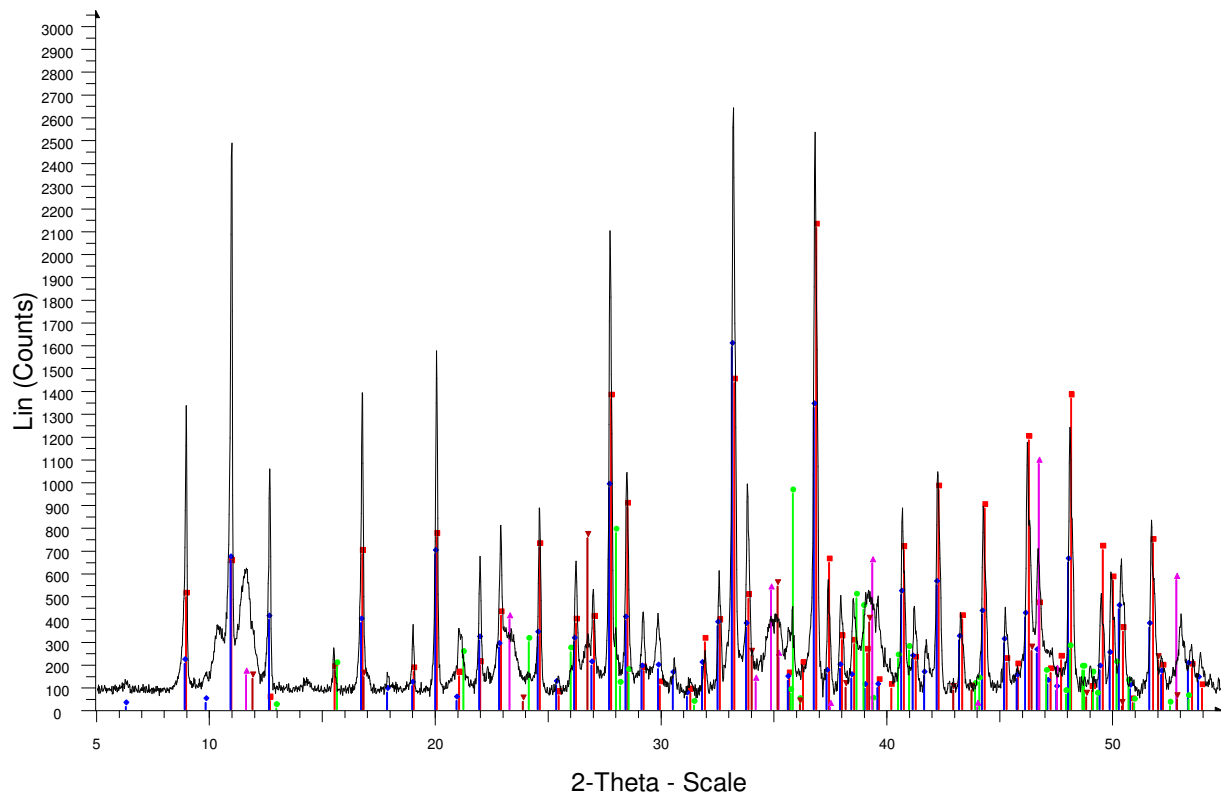


Abbildung 25: Diffraktogramm der Fraktion 2 - 63 μm , Isopropanol

Tabelle 16: Phasenbestand der Fraktion 2 – 63 µm für das System „Isopropanol“

FRAKTION 2 – 63 µM			
Phase	Zusammensetzung	PDF-Eintrag	Farbe in Abb. 24
Lesukit	$\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	00-031-0006	Rot
		00-050-1640	Blau
LDH	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}^5$	00-031-0006	Violett
LDH (Sulfathaltig)	-	-	-
UAl_x -Legierung	UAl_4	00-050-1516	Grün
Akaganeit	$\text{FeO}(\text{OH})$	00-034-1266	Braun

In der nachfolgenden Tabelle 17 sind neben den quantitativen Anteilen der kristallinen Phasen auch der amorphe Anteil mit aufgeführt.

Tabelle 17: Quantitativer Phasenbestand der Fraktion 2 – 63 µm für das System „Isopropanol“

FRAKTION 2 – 63 µM			
Phase	Rel. Anteil [%]	Fehler [%]	Massenanteil [g]
Lesukit	22,75	0,61	0,0539
LDH	16,10	4,90	0,0382
LDH (Sulfathaltig)	2,32	0,17	0,0055
UAl_x -Legierung	0,36	0,25	0,0009
Akaganeit	2,52	0,11	0,0060
Amorpher Anteil	56,00	4,90	0,1327

⁵ Zusammensetzung exemplarisch, . Stellvertretend ausgewählt für LDH-Phasen

- *Isopropanol – Fraktion < 63 μm*

Die folgende Darstellung (Abbildung 27) zeigt das gemessene, untergrundkorrigierte Diffraktogramm der Fraktion > 63 μm . Der Präparathöhenfehler wurde mit ca. 167 μm angenommen. Generell fällt hierbei auf, dass die beobachtbaren Reflexlagen eine deutlich reduzierte Peakintensität gegenüber den bisher besprochenen Diffraktogrammen aufweisen. Dies kann an der verminderten, sich aus dem größeren Durchmesser der Körner herleitbaren Teilchenstatistik liegen und/oder an einer reduzierten Kristallinität. Akzessorisch auftretende Phasen sind in der Konsequenz daher nur bedingt eindeutig bestimmbar, da die geringen Reflexintensitäten mitunter im Rauschen des detektierten Messsignals untergehen. Hinreichend sicher konnten Lesukit, Kernbrennstoff UAl_4 , LDH-Verbindungen sowie elementares Eisen identifiziert werden. Bestimmungsunsicherheiten bestehen, wie weiter oben im Text bereits angedeutet, einerseits bei den akzessorisch auftretenden Phasen, bei denen es sich wahrscheinlich um verschiedene Eisen- bzw. Uranverbindungen (Chloride, Oxychloride, Hydrate, Hydroxide, Oxyhydroxide) handeln kann. Andererseits wird eine Verbindung mit Schichtstruktur vermutet, da der Reflex bei dem 2-Theta-Winkel von ca. $10,18^\circ$ den doppelten Abstand (ca. 8,68 Å) der atomaren Netzebenen aufweist als der Reflex bei dem 2-Theta-Winkel von ca. $20,44^\circ$ (ca. 4,34 Å). Aufgrund dieser beiden Peaklagen wurde in den Rietveldberechnungen zur quantitativen Abschätzung eine LDH-Struktur mit Sulfat in der Zwischenschicht verwendet.

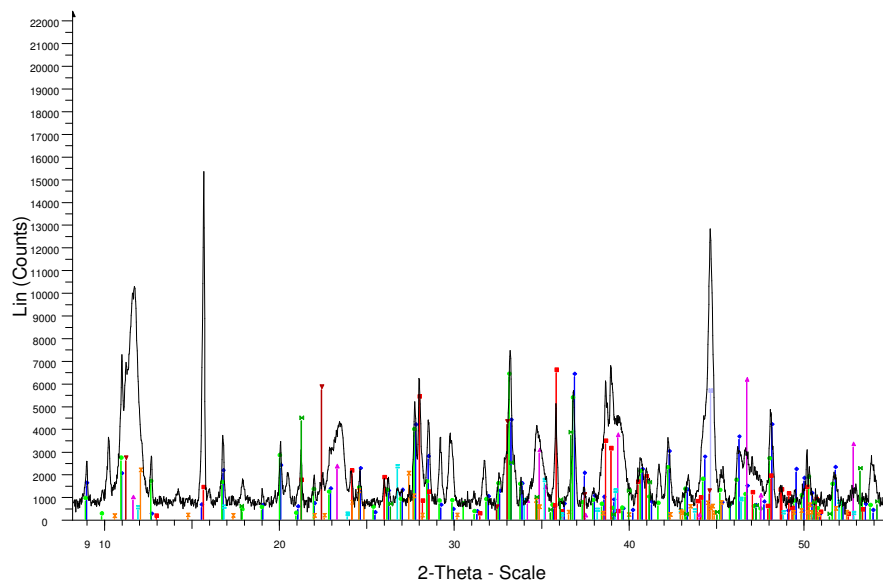


Abbildung 26: Diffraktogramm der Fraktion 2 - 63 μm , Isopropanol

In Tabelle 18 sind die Ergebnisse für die Fraktion > 63 µm in Isopropanol zusammenfassend aufgelistet

Tabelle 18: Phasenbestand der Fraktion > 63 µm für das System „Isopropanol“

FRAKTION > 63 µM			
Phase	Zusammensetzung	PDF-Eintrag	Farbe in Abb. 25
Lesukit	$\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	00-031-0006	Grün
		00-050-1640	Blau
Mg-haltige LDH ⁶	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	00-031-0006	Violett
Fe-haltige LDH ⁷	$\text{Fe}(\text{OH},\text{Cl})_{2.55}$	01-072-0619	Braun
LDH (sulfathaltig)	-	-	-
Eisen (elementar)	Fe	00-006-0696	Flieger
Lepidokrokit	$\text{FeO}(\text{OH})$	00-034-1266	Hellblau
UAl_x -Legierung	UAl_4	00-050-1516	Rot

⁶ Zusammensetzung exemplarisch. Stellvertretend ausgewählt für LDH-Phasen

⁷ Greenrust I (LDH-Typ)

In der nachfolgenden Tabelle 19 ist neben den quantitativen Anteilen der kristallinen Phasen auch der amorphe Anteil mit aufgeführt.

Tabelle 19: Quantitativer Phasenbestand der Fraktion > 63 µm für das System „Isopropanol“

FRAKTION > 63 µm			
Phase	Rel. Anteil [%]	Fehler [%]	Massenanteil [g]
Lesukit	13,00	1,00	0,1220
Mg-haltige LDH ⁶	18,70	5,90	0,1756
Fe-haltige LDH ⁷	12,60	6,30	0,1183
LDH (sulfathaltig)	6,30	1,10	0,0591
Eisen (elementar)	1,79	0,41	0,0168
Lepidokrokit	1,69	0,27	0,0159
UAl _x -Legierung	0,31	0,07	0,0029
Amorpher Anteil	45,30	8,40	0,4253

Zusammenfassung der quantitativen Anteile im System „Isopropanol“

Die festen Bestandteile wurden nach Ablauf des Korrosionsversuchs in die Fraktionen < 2 µm, 2 -63 µm und >63 µm aufgetrennt und korngößenabhängig gewogen. In Tabelle 20 sind alle in System „Isopropanol“ aufbereiteten Phasen mengenmäßig aufgeführt.

Tabelle 20: Quantitativer Phasenbestand aller Fraktionen für das System „Isopropanol“

IDENTIFIZIERTE PHASEN		
Phase	Rel. Anteil [%]	Massenanteil [g]
Lesukit	24,34	0,4087
LDH	10,81	0,1815
LDH (Sulfathaltig)	4,48	0,0753
Fe-haltige LDH ⁸	7,05	0,1183
Akaganeit	0,36	0,0060
Lepidokrokit	1,30	0,0218
UAl _x -Legierung	0,23	0,0038
Eisen	1,00	0,0168
Amorpher Anteil	50,43	0,8467

⁸ Greenrust I (LDH-Typ)

Zusammenfassung der XRD-Ergebnisse

Unabhängig von der Korngröße sowie von der Aufarbeitungslösung (Wasser bzw. Isopropanol) lassen sich die Phasen hinreichend gut und zuverlässig bestimmen. In den Fraktionen 2 – 63 µm und > 63 µm in Isopropanol sind akzessorische Anteile aufgrund geringer Reflexintensitäten sowie Reflexüberlagerungen nicht eindeutig bestimmbar. Trotz dieser beobachteten Einschränkung lässt sich vermuten, dass es sich hierbei um eisen- und uranhaltige Verbindungen handeln könnte (Chloride, Oxychloride, Hydroxide, Hydrate, Oxide).

Deutliche Abhängigkeiten von der Aufarbeitungslösung ergeben sich hinsichtlich der Stabilität der beobachtbaren aluminiumhaltigen Verbindungen. Der Lesukit, der in Isopropanol bei allen drei Kornfraktionen beobachtet wurde, ist in dem mit Wasser aufbereiteten Ansatz nicht mehr beobachtbar. In Wasser dominieren die unterschiedlichen Aluminiumhydroxide mit ca. 60 % den Phasenbestand, die sich aufgrund von Umwandlungsprozessen aus dem Lesukit gebildet haben. Als weitere kristalline Phase macht der Mg-Al-LDH etwa 10 % aus. Die amorphen Anteile, in denen hauptsächlich amorphes $U(OH)_4$ vermutet wird, machen ca. 30 % aus. In den mit Isopropanol aufgearbeiteten Fraktionen bestand der kristalline Anteil (ca. 50 %) etwa zu gleichen Anteilen aus dem Lesukit und unterschiedliche LDH-Phasen. Im amorphen Anteil, der hier mit ca. 50 % angegeben werden kann, wird hauptsächlich amorphes Uran-IV-hydroxid erwartet. Eisenhaltige sekundäre Phasen liegen in kristalliner Form vorwiegend als Akaganeit und Lepidokrokit vor. Zudem kann das Vorhandensein eines aus Eisen-II und Eisen-III bestehenden LDHs (green rust) nicht ausgeschlossen werden. In geringen Mengen wurde auch eindeutig elementares Eisen nachgewiesen.

Neben der Identifizierung sind die kristallinen und amorphen Anteile mit Hilfe der Rietveldmethode abgeschätzt worden. Unsicherheiten ergeben sich bei dieser Methode durch geringe Reflexintensitäten, wie sie in den Fraktionen 2 – 63 µm und > 63 µm beobachtbar waren. Als weitere mögliche Fehlerquelle für die Quantifizierung kommt eine mögliche Mischkristallbildung der gefundenen kristallinen Phasen in Betracht, da die verwendeten Strukturmodelle für die Rietveldrechnungen "ideale" Strukturen voraussetzen, die keinen Fremdioneneinbau aufweisen. Dieser Parameter (Besetzungsdichte) lässt sich über zuverlässige Elementanalytik entsprechend anpassen. Als weitere die Quantifizierung beeinflussende Parameter spielen Gitterspannungen, Kristallit- und Partikelgröße eine Rolle. Aber auch das verwendete Strukturmodell muss hinreichend gut sein, um diese Methode zuverlässig zur Anwendung bringen zu können. Für den Lesukit wurde ein Modell verwendet, dass bei der Quantifizierung physikalisch sinnvolle Eigenschaften aufweist, d. h. die berechnete Röntgengichte stimmt mit den Literaturdaten recht gut überein. Erreicht wurde dies durch die Freigabe der

Atomlagenparameter. Die tatsächliche Struktur lag zum Ende dieser Untersuchung jedoch nicht vor.

Die Zusammensetzungen möglicher amorpher Anteile des Phasenbestands sekundärer Phasen sind, wie oben beschrieben, mit der Methode zur quantitativen Bestimmung kristalliner Anteile nicht direkt zugänglich und können daher nur pauschal als gesamtamorpher Anteil angegeben werden.

3.4 Zusammenfassung

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen zu den sekundären Phasen mittels REM (EDX) und XRD lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Matrixbestandteile Uran und Aluminium liegen quantitativ in den sekundären Phasen vor.
- Eine Korngrößenfraktionierung und eine damit verbundene Phasenanreicherung konnte erfolgreich durchgeführt werden
- In der Fraktion kleiner 2 µm liegt als kristalline Hauptkomponente der Lesukit vor, wobei gezeigt werden konnte, dass in Wasser der Lesukit gut löslich ist und sich als Phasenumwandlungsprodukte dann unterschiedliche Aluminiumhydroxide bilden.
- In der Fraktion größer 2µm liegt der Mg-Al-LDH als kristalline Hauptkomponente vor. In dieser Fraktion befinden sich auch die eisenhaltigen sekundären Phasen, hauptsächlich konnte der Akaganeit identifiziert werden. Das Vorhandensein einer LDH-Verbindung, die aus Eisen-II als auch aus Eisen-III -Ionen besteht, der sogenannte green rust, ist nicht auszuschließen.
- In der Fraktion größer 2µm konnten noch geringe Mengen (maximal 1%) an nicht korrodierten Brennstoff nachgewiesen werden.
- Die amorphen Anteile konnten mengenmäßig angegeben werden und machen etwa 50 % aus. In diesem Anteil wird die Hauptmenge des Urans in chemischer Form als $U(OH)_4$ erwartet.

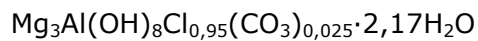
In zukünftigen Arbeiten sollen vergleichende Untersuchungen mit den sekundären Phasen, die aufgrund der Korrosion des U_3Si_2 -Al Brennstoffs entstanden sind, durchgeführt werden. Zusätzlich sollen die Untersuchungen auf die in Tonporenwasser entstandenen Korrosionsprodukte ausgeweitet werden. Schwerpunkt der zukünftigen Arbeiten stellen die amorphen Phasen dar, deren Identifizierung mittels XRD Untersuchungen im Kleinwinkelbereich (Synchrotronstrahlung) erreicht werden soll.

3.5 Langzeitstabilität der sekundären Phasen

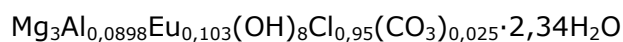
3.5.1 Allgemeines

Die unter Punkt 3.5 durchgeführten Arbeiten wurden in einem Unterauftrag vergeben und von der GRS-Braunschweig durchgeführt.

Informationen zur thermodynamischen Stabilität von LDH-Verbindungen mit Chlorid in der Zwischenschicht liegen bislang nur unzureichend vor. Ziel der Untersuchungen war daher die Untersuchung der **Löslichkeit zweier synthetisierter LDHs** in relevanten Tiefenlösungen (MgCl₂-reicher Lösung, Tonorenwasser/ Opalinustonlösung). Es wurde ein Mg-Al-LDH mit der Summenformel



und ein Mg-Al-Eu-LDH mit der Summenformel:



eingesetzt. Außerdem sollte die **Löslichkeitskonstante der Verbindungen bestimmt** werden.

Bislang wurde die Löslichkeit von chloridhaltigen LDH-Verbindungen nur von BOCLAIR und BRATERMAN /12/ untersucht. Sie titrierten eine gemischte Lösung von MgCl₂ und AlCl₃ (Verhältnis 2:1) mit NaOH. Dabei konnten Sie zwei Pufferstufen feststellen, von denen die erste der Fällung von Al(OH)₃ bei Anwesenheit eines Überschusses an Al³⁺ und die zweite der Weiterreaktion von Al(OH)₃ mit OH⁻ und Mg²⁺ zu Mg₄Al₂(OH)₁₂Cl·xH₂O/ Mg(OH)₂ zugeordnet wurde. Aufgrund der ersten Pufferstufe wurde für das Löslichkeitsprodukt von Al(OH)₃ ein Wert von

$$\log K[\text{Al}(\text{OH})_3] = -31,21$$

ermittelt. Anhand der Daten für die zweite Titrationsstufe wurde für Mg₄Al₂(OH)₁₂Cl·xH₂O (Cl-HT) ein Löslichkeitsprodukt von

$$\log K (\text{Cl-HT}) = -51,64$$

abgeleitet. Da aber entscheidende Angaben zur Hintergrundsalzkonzentration fehlen, ist eine Umrechnung in eine Löslichkeitskonstante nicht möglich.

3.5.2 Experimentelle Durchführung zur Bestimmung der Löslichkeiten

Zur Feststellung der Löslichkeit in Tiefenwässern wurden jeweils ein Gramm der LDHs zu 30 mL Lösung gegeben. Alle Operationen erfolgten unter Schutzgas (Ar) in einer Glovebox, wobei in der Glovebox zusätzlich ein Absorbergefäß mit NaOH-Plätzchen zur Bindung von CO₂ vorhanden war.

Insgesamt wurden vier Messreihen mit je vier Parallelansätzen angesetzt:

1. Mg-Al-LDH mit Opalinustonlösung
2. Mg-Al-LDH mit MgCl₂-reicher Lösung
3. Mg-Al-Eu-LDH mit Opalinustonlösung
4. Mg-Al-Eu-LDH mit MgCl₂-reicher Lösung

Nach Verschluss der Ansätze wurde diese der Glovebox entnommen und in einen Thermoschrank Binder KB115 überführt, der eine Temperatur von $25,0 \pm 0,1$ °C sicherstellt.

Alle Ansätze wurden mindestens einmal täglich manuell vorsichtig geschüttelt, ansonsten ruhen gelassen, um der Bildung von Kristallbruch vorzubeugen.

Der jeweils vierte Ansatz diente zur Kontrolle der Gleichgewichtseinstellung, wobei der pH-Wert als Indikator herangezogen wurde. Für diesen Kontrollansatz erfolgte eine Probenahme zunächst alle 2-3 Tage, dann wöchentlich. Sobald innerhalb von drei Messungen keine signifikante Veränderung des pH mehr auftrat ($\pm 0,02$), wurde die Gleichgewichtseinstellung als abgeschlossen angesehen. Erst dann erfolgte die erstmalige Öffnung, Probenahme, Filtration (0,02µm) und Analyse der drei anderen Proben. Es zeigte sich, dass die pH-Werte der Kontrollansätze trotz vielmaliger Öffnung im Bereich der drei anderen Ansätze lagen.

3.5.3 Ergebnisse zu den Löslichkeiten

Löslichkeit der Mg-Al-LDH-Verbindung in Opalinustonlösung

Ausgehend von einem pH-Wert um 7,4 am ersten Versuchstag stiegen die Werte auf ein Niveau über 9, um nach etwa vier Wochen (28 Tagen) abzufallen und ein stabiles Niveau um 8,87 zu erreichen (Abbildung 28). Es ist davon auszugehen, dass sich ab diesem

Zeitpunkt eine zunächst vorhandene metastabile Phase vollständig zugunsten einer thermodynamisch stabileren Phase aufgelöst hat.

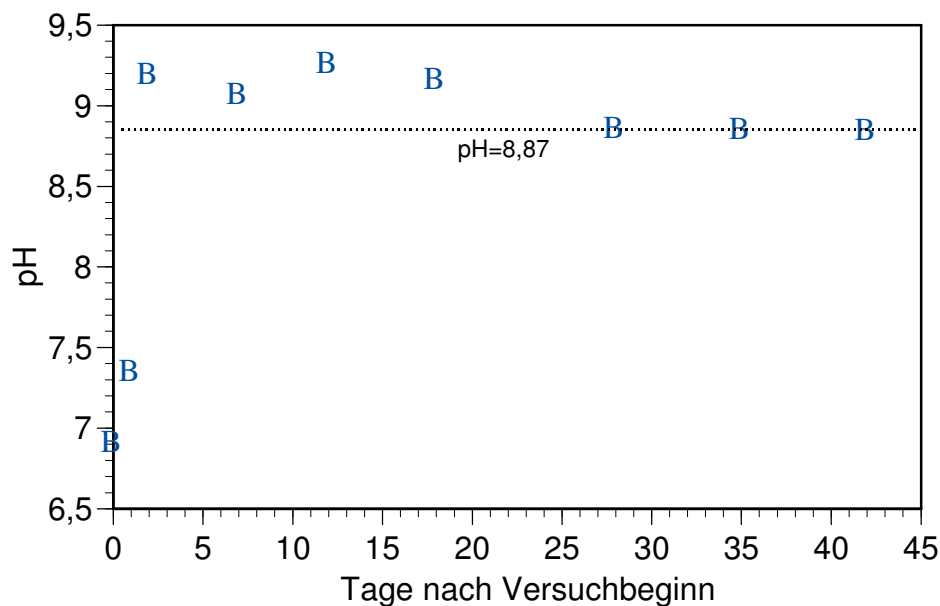


Abbildung 27: pH-Entwicklung bei der Umsetzung des Mg-Al-LDHs mit Opalinustonlösung

Geht man davon aus, dass eine Phasenneubildung nicht stattgefunden hat, die Auflösung also kongruent erfolgte, so wird die Löslichkeit des Mg-Al-LDHs durch die Zunahme der Aluminiumkonzentration definiert. Diese betrug 0,84 mg/l, dies entspricht $3,1 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Bei allen anderen Lösungsbestandteilen ist keine signifikante Änderung der Konzentration festzustellen. Lediglich bei Kalium könnte es zu einer leichten Abnahme der Konzentration gekommen sein. Diese ist aber wegen ihres geringen absoluten Umfangs ohne Belang für die Frage der Stabilität des LDHs. Netto kann sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers praktisch nicht geändert haben. Die röntgendiffraktometrischen Messungen ließen ebenfalls keine Phasenneubildung erkennen.

Geht man von der erreichten Al-Konzentration aus, so beträgt die Löslichkeit des Mg-Al-LDHs in Tonporenwasser etwa $3,1 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

Löslichkeit der Mg-Al-LDH-Verbindung in $MgCl_2$ -reicher Lauge

Nach Beginn des Versuches pendelte sich der pH zunächst auf 5,4 ein. Nach 28 Tagen fiel der Wert auf 5,24 ab, den er auch bis zum 42. Tag beibehielt (Abbildung 29). Der gemessene pH-Wert spiegelt aufgrund der Übergangspotentiale an der Referenzelektrode nicht die wahren Verhältnisse wieder. Könnte man die Lösung bei gleicher Wasserstoffionenaktivität aber niedrigerem Salzgehalt messen, würde der pH-Wert 2,3

höher ausfallen. Die Lösung ist also nicht leicht sauer, sondern leicht basisch. Geht man von der erreichten Al-Konzentration aus, so beträgt die Löslichkeit der Mg-Al-LDH-Verbindung in Mg-reicher Lösung etwa $7 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

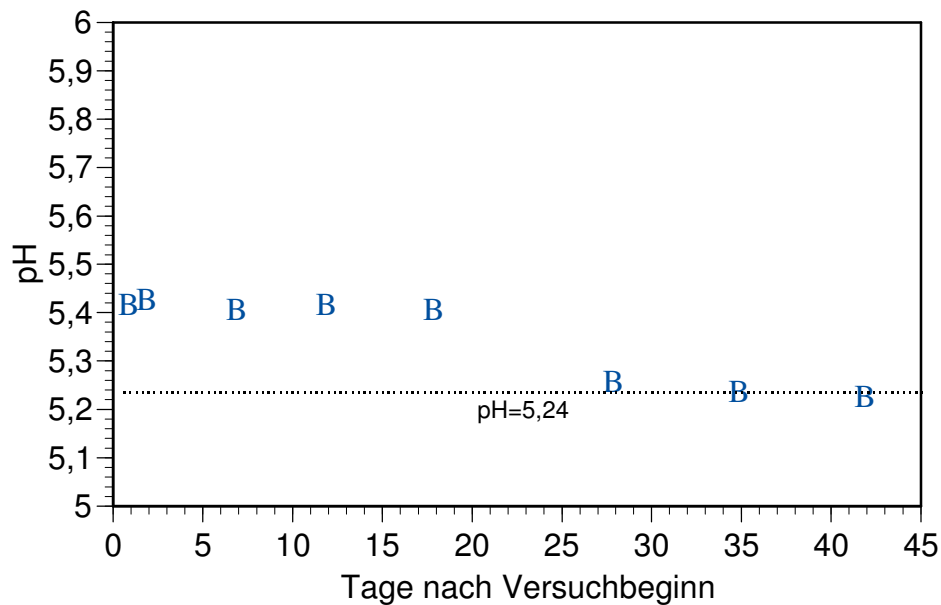


Abbildung 28: pH-Entwicklung bei der Umsetzung des Mg-Al-LDHs mit Mg-reicher Lösung

Löslichkeit des Mg-Al-Eu-LDHs in Opalinustonlösung

In diesem Versuch stieg der pH-Wert nach Versuchsbeginn zunächst auf etwa 9,3, um dann im Verlaufe einiger Wochen langsam unter 9 abzufallen. Nach etwa fünf Wochen wurde ein Niveau von 8,78 erreicht, das bis zum Versuchsende in der zehnten Woche gleichblieb (Abbildung 30). In dieser Zeit blieben die Lösungskonzentrationen aller Ionen in etwa gleich. Die Europiumkonzentrationen blieben in zwei Fällen sehr niedrig ($0,0012$ und $0,0022$ mg/l entspr. $7,9 \cdot 10^{-9}$ und $1,4 \cdot 10^{-8}$ mol/l), bei einem Parallelversuch wurden hingegen $0,375$ mg/l ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol/l, entsprechend einer Hydrotalkitlöslichkeit von $2,4 \cdot 10^{-5}$ mol/l) beobachtet. Lässt man die beiden Messwerte mit sehr niedrigem Eu-Gehalt außer betracht, so beträgt die Löslichkeit des Mg-Al-Eu-LDHs in Opalinustonlösung etwa $2 - 3,4 \cdot 10^{-5}$ mol/l

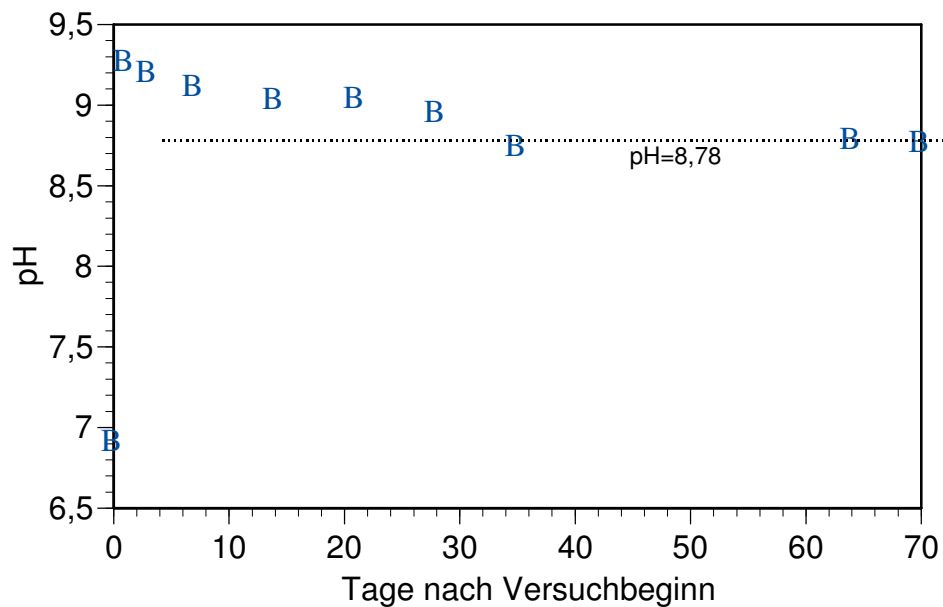


Abbildung 29: pH-Entwicklung für den Mg-Al-Eu-LDH in Tonporenwasser

Löslichkeit des Mg-Al-Eu-LDHs in Mg-reicher Lösung

Bei der Löslichkeitsstudie des Mg-Al-Eu-LDHs in Mg-reicher Lösung wurde ab Versuchsbeginn ein pH um 5,2 beobachtet. Dieser änderte sich im Verlauf des Versuchs nur unwesentlich und erreichte in den letzten drei Messungen einen Durchschnittswert von 5,18. (Abbildung 31). Auch bei diesem Versuch änderte sich die Lösungszusammensetzung abgesehen von den Europium-Werten praktisch nicht. Bei diesem Element wurde eine Konzentration von 5-8,5 mg/l erreicht entsprechend $3,3 \cdot 10^{-5}$ bis $5,6 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Nimmt man die EU-Konzentration als Maßstab liegt die Löslichkeit der Mg-Al-Eu-LDH-Verbindung in Mg-reicher Lösung zwischen $3,2 \cdot 10^{-4}$ bis $5,4 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

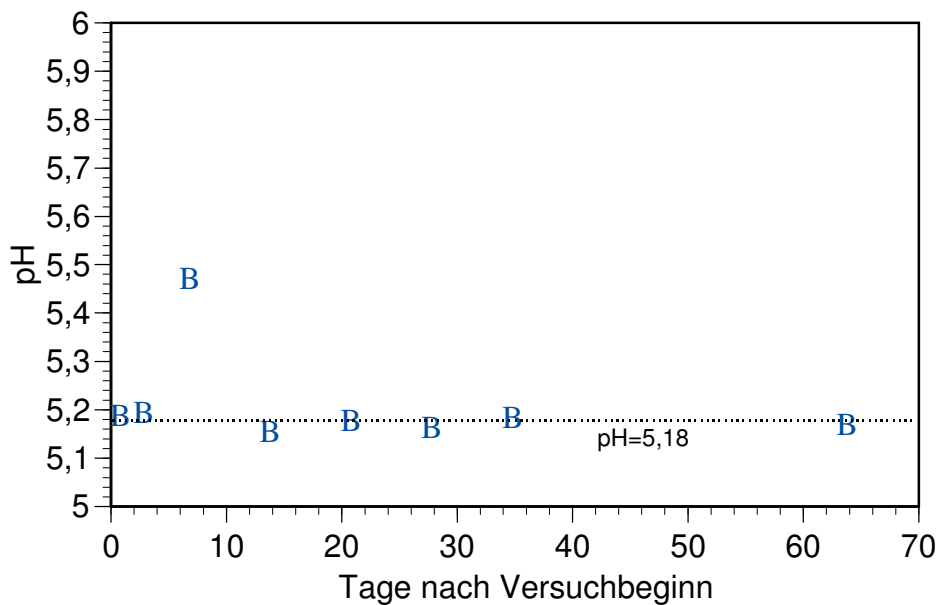


Abbildung 30: pH-Entwicklung bei der Umsetzung von der Mg-Al-Eu-LDH-Verbindung mit Mg-reicher Lösung

3.5.4 Bestimmung der Löslichkeitskonstanten für den Mg-Al-LDH und für den Mg- Al-Eu-LDH

Bei diesem Versuch wurde als Medium eine MgCl_2 -Lösung der Konzentration 1,016 mol/kg eingesetzt. Hierdurch werden möglichst einfache chemische Verhältnisse erreicht, die die Auswertung erleichtern. Für die Gleichgewichtseinstellung waren etwa sieben Wochen notwendig, in der der pH sich bei 7,87 (Mg-Al-LDH) bzw. 8,34 (Mg-Al-Eu-LDH) stabilisierte (Abbildung 32 und Abbildung 33). Der Magnesiumchloridgehalt der Lösung blieb dabei weitgehend konstant. Es fällt auf, dass die Versuchsansätze mit dem Mg-Al-Eu-LDH deutlich basischer sind. Hier macht sich wahrscheinlich die gleichzeitige Anwesenheit von $\text{Eu}(\text{OH})_3$ im Bodenkörper bemerkbar. Der Aluminiumgehalt der Gleichgewichtslösungen liegt bei beiden LDH-Typen im gleichen Bereich, streut aber stark (87-660 bzw. 127 - 330 mg/l). Beim Ansatz des Mg-Al-EU-LDHs wird eine Europiumkonzentration von 85 -200 mg/l erreicht. Das Verhältnis der Europium- und Aluminiumkonzentrationen entspricht in etwa dem im Feststoff. Das Europium in der Lösung stammt also aus der Auflösung des Mg-Al-Eu-LDHs und nicht der selektiven Auflösung von $\text{Eu}(\text{OH})_3$.

Gegenüber den Versuchen in der wesentlich konzentrierteren Mg-reichen Lösung wurden deutlich höhere Al- und Eu-Gehalte gefunden. Dies war aufgrund der

Reaktionsgleichung auch zu erwarten. Niedrigere Magnesium- und Chloridgehalte erlauben eine stärkere Auflösung des LDHs.

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie konnten keine neuen Phasen gefunden werden. Die beobachtete Phase nach Ende des Versuches war mit der eingesetzten identisch. Es war also davon auszugehen, dass die Lösung mit einem Bodenkörper der ursprünglichen Zusammensetzung im Gleichgewicht war.

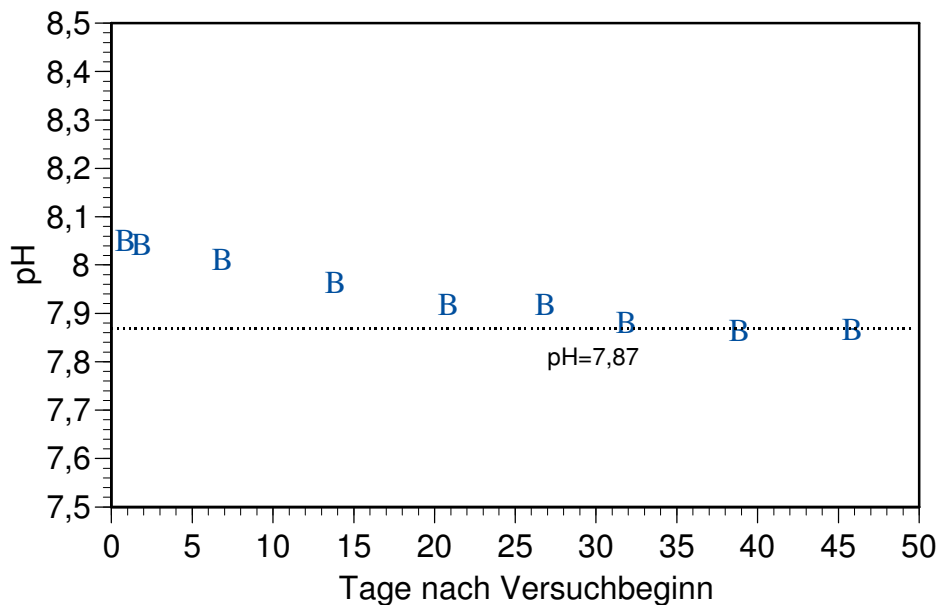


Abbildung 31: pH-Entwicklung bei der Umsetzung des Mg-Al-LDHs mit MgCl_2 -Lösung

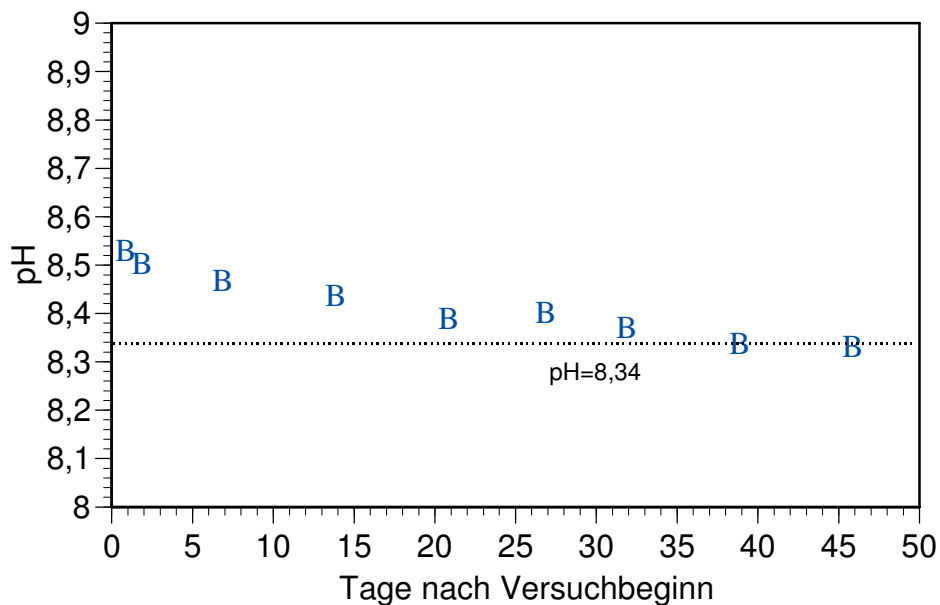


Abbildung 32: pH-Entwicklung bei der Umsetzung des Mg-Al-Eu-LDHs mit MgCl_2 -Lösung

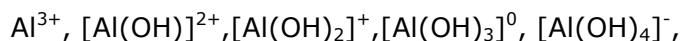
Um die Auswertung zu beginnen, war es zunächst nötig den gemessenen pH-Wert zu korrigieren. In Lösungen hoher Salzkonzentration treten an der Referenzelektrode der pH-Messkette Übergangspotentiale auf, die durch die Kalibrierung nicht mehr abgedeckt werden. Außerdem ist bei solchen Lösungen der pH-Wert als Einzelionenaktivität des Wasserstoffs nicht mehr definiert. Es ist jedoch möglich einen Zusammenhang zwischen dem scheinbaren, gemessenen pH-Wert und der Wasserstoffionenkonzentration ($-\log c_H$) herzustellen. Im Falle einer Magnesiumchloridlösung beträgt dieser:

$$\Delta pH = pc_{H^+} - pH_{I=0}$$

Die Größe ΔpH ist konzentrationsabhängig /13/ und lässt sich berechnen durch:

$$\Delta pH = 0,0162 c_{MgCl_2}^2 + 0,4506 c_{MgCl_2} - 0,1099$$

Zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten im System Mg-Cl-H₂O wurde die Datenbasis von HARVIE et al. für das ozeanische Salzsystem herangezogen. Im nächsten Schritt sind die Aktivitätskoeffizienten der beteiligten Al-Spezies zu berechnen. Im System Mg-Al-Cl-OH-H₂O treten in neutralen und schwach basischen Lösungen folgende Aluminiumspezies auf:

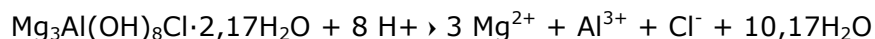


Die Komplexbildungskonstanten wurden BAES und MESMER (1976) entnommen. Beim pH der Lösung um 8 sind die drei Aluminiumspezies $[Al(OH)_2]^+$, $[Al(OH)_3]^0$ und $[Al(OH)_4]^-$ vorherrschend. Bislang lagen zu diesen Spezies keine Ionenwechselwirkungskoeffizienten vor. Diese wurde von anderen, in Zusammensetzung und Ladung ähnlichen Spezies übernommen (Tabelle 21).

Tabelle 21: Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Al-Hydroxokomplexe

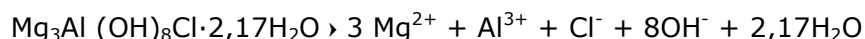
Wechselwirkungskoeffizienten	Wert	Quelle
$\beta^{(0)} [Al(OH)_2]^+ - Cl^-$ $\beta^{(1)} [Al(OH)_2]^+ - Cl^-$	-0,1 1,658	Werte übernommen aus HARVIE et al. (1984) für $Mg(OH)^+ - Cl^-$
$\lambda [Al(OH)_3]^0 - Mg^{2+}$ $\lambda [Al(OH)_3]^0 - Cl^-$	0,165 0	Diese Arbeit. Wert übernommen für die Wechselwirkung $[B(OH)_3]^0 - Mg^{2+}$. Basis der Auswertung: Löslichkeit von Borsäure in MgCl ₂ -Lösungen (LINDERSTRØM-LANG, 1924, /14/)
$\beta^{(0)} [Al(OH)_4]^- - Mg^{2+}$ $\beta^{(1)} [Al(OH)_4]^- - Mg^{2+}$	0,4746 1,729	REARDON /15/ (diese wiederum übernommen aus der Wechselwirkung $HSO_4^- - Mg^{2+}$)
$\theta [Al(OH)_4]^- - Cl^-$ $\Psi Mg^{2+} - [Al(OH)_4]^- - Cl^-$	-0,006 0	Reardon /15/ (diese wiederum übernommen aus der Wechselwirkung $HSO_4^- - Mg^{2+}$)

Auf dieser Datengrundlage wurden die Aktivitäten der Lösungsspezies berechnet. Für den Mg-Al-LDH ergibt sich damit für die Gleichgewichtsreaktion:



$$\log K_H = 52,0 \pm 0,5$$

alternativ für die Reaktion



$$\log K = -60,0 \pm 0,5$$

Im Falle des Europiums sind treten folgende Spezies auf:



Hierfür wurde auf die Komplexbildungskonstanten aus /16/ zurückgegriffen. Ionenwechselwirkungskoeffizienten wurden von analogen Actinidhydroxospezies oder von Neodym übernommen /16/.

Tabelle 22: Komplexbildungskonstanten für Eu-Hydroxokomplexe

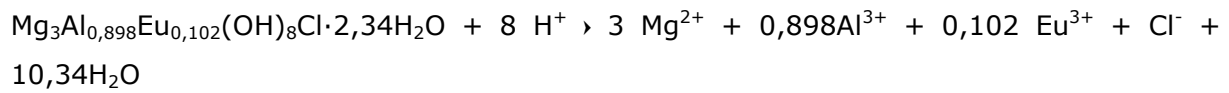
Reaktion	Gleichgewichtskonstante ($\log \beta$)
$\text{Eu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{EuOH}]^{2+} + \text{H}^+$	-7,3
$\text{Eu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Eu}(\text{OH})_2]^+ + 2\text{H}^+$	-15,2
$\text{Eu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Eu}(\text{OH})_3]^0 + 3\text{H}^+$	-25,7
$\text{Eu}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Eu}(\text{OH})_4]^- + 4\text{H}^+$	-38

Tabelle 23: Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Eu-Spezies

Wechselwirkungskoeffizienten	Wert
$\beta^{(0)} \text{Eu}^{3+} - \text{Cl}^-$	0,60135
$\beta^{(1)} \text{Eu}^{3+} - \text{Cl}^-$	5,6
$C^\phi \text{Eu}^{3+} - \text{Cl}^-$	-0,01926
$\beta^{(0)} [\text{EuOH}]^{2+} - \text{Cl}^-$	0,055
$\beta^{(1)} [\text{EuOH}]^{2+} - \text{Cl}^-$	1,81
$\beta^{(0)} [\text{Eu}(\text{OH})_2]^+ - \text{Cl}^-$	-0,414
$\beta^{(1)} [\text{Eu}(\text{OH})_2]^+ - \text{Cl}^-$	0
$\lambda [\text{Eu}(\text{OH})_3]^0 - \text{Mg}^{2+}$	0
$\lambda [\text{Eu}(\text{OH})_3]^0 - \text{Cl}^-$	-0,2

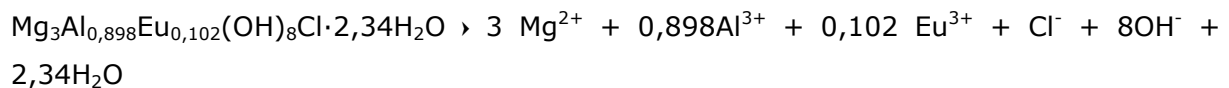
Europium bildet auch Chlorokomplexe. Diese sind jedoch eher schwach, so dass sich die Aktivitätskoeffizienten von Europiumchlorid auch ohne explizite Berücksichtigung von Komplexen berechnen lassen /17/.

Für den Mg-Al-Eu-LDH ergibt sich nach Auswertung der Versuchsergebnisse folgende Löslichkeitskonstante:



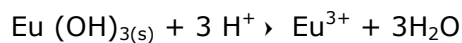
$$\log K_H = 66,1 \pm 0,3$$

alternativ für die Reaktion



$$\log K = -45,9 \pm 0,3$$

Für die Gleichgewichtslösungen des Mg-Al-Eu-LDHs wurde ausgehend von den Analysedaten auch das Aktivitätsprodukt für $\text{Eu}(\text{OH})_{3(s)}$ bestimmt. Es liegt für die Reaktion



mit

$$\log \left(\frac{a_{\text{Eu}^{3+}}}{a_{\text{H}^+}^3} \right) = 19,5$$

um etwa 4,5 log-Einheiten höher als die Löslichkeitskonstante von Europiumhydroxid ($\log K_H = 15,08$ /18/). Der Mg-Al-Eu-LDH wäre also thermodynamisch instabil gegen einen Zerfall in Europiumhydroxid. Bei niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten wird aber die Löslichkeit von Europium so lange von dem Mg-Al-Eu-LDH bestimmt, solange sich dieser nicht vollständig umgesetzt hat.

3.5.5 Zusammenfassung

Insgesamt ist festzustellen, dass die untersuchten LDHs in den verwendeten Lösungen Opalinustonwasser, Mg-reiche Lösung und 1 M MgCl_2 -Lösung als stabil anzusehen sind. Sie lösen sich nur wenig (um 10^{-5} mol/l) und dürften in chloridreichen Lösungen als

Senke zumindest für dreiwertige Lanthaniden fungieren. Es ist anzunehmen, dass auch dreiwertige Aktiniden sowie zwei- bis dreiwertige Übergangsmetalle (z.B. V^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+}) ein ähnliches Verhalten aufweisen.

4 Inkorporations- und Sorptionsuntersuchungen

4.1 Allgemeines

Bedingt durch die Korrosion der Brennelemente in den Formationswässern möglicher Endlager werden Radionuklide mobilisiert und es entstehen simultan Korrosionsprodukte (sekundäre Phasen). Im Hinblick auf eine weitere Migration der Radionuklide können die sekundären Phasen als eine Barriere angesehen werden, denn aufgrund stattfindender Rückhalteprozesse werden mobilisierte Radionuklide wieder re-immobilisiert.

Die Rückhaltung von Elementspezies an einer Wirtsmatrix ist zum einen durch die **Sorption** und zum anderen durch die Inkorporation möglich. Im Vergleich zur „reversiblen Sorption“, die in Kapitel 4.3. ausführlich dargestellt wird, stellt die **Inkorporation** einen irreversiblen Prozess dar. Bei der Inkorporation wird die betrachtete Elementspezies in das Kristallgitter der Wirtsmatrix eingebaut. Dieser Einbau beruht auf einem partiellen Austausch der im Gitter befindlichen Ionen. Eine erneute Mobilisierung der eingebauten Spezies kann erst dann wieder erfolgen, wenn sich die Wirtsphase selbst auflöst.

Als eine kristalline Phase konnte eine aus Magnesium und Aluminium bestehende Doppelhydroxidverbindung (Mg-Al-layered double hydroxide, Mg-Al-LDH) mit Chlorid-Ionen in den Zwischenschichten der sekundären Phasen, die durch die Korrosion eines unbestrahlten UAl_x -Al-Brennelementes sowie eines unbestrahlten U_3Si_2 -Al-Brennelementes in MgCl_2 -reicher Salzlauge und in Tonporenwasser entstanden sind, identifiziert werden.

Sowohl anionische als auch kationische Radionuklidspezies können aufgrund ihrer Halbwertszeit, ihrer Dosisleistung und ihrer Radiotoxizität (die Radiotoxizität ist ein Maß für die Gesundheitsschädlichkeit für den menschlichen Organismus, wenn es zur Aufnahme von Radionukliden kommt) ein mögliches Sicherheitsrisiko bei der Endlagerung darstellen, wenn eine Freisetzung in die Biosphäre nicht ausgeschlossen werden kann. Insbesondere die nachfolgend genannten Radionuklide erfüllen die oben genannten Kriterien und sind daher für die Langzeitsicherheitsanalyse von besonderer Bedeutung: Cs-135, Se-79, I-129, Tc-99, und die Aktiniden (Pu, U, Am, Np, Th).

Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es, die Wechselwirkung zwischen endlagerrelevanten Radionukliden und dem als kristallinen Phasenbestandteil identifizierten und synthetisierten Mg-Al-LDH auf molekularer Ebene zu beschreiben.

Aufgrund der Struktur des Mg-Al-LDHs die in Kapitel 4.2.1 näher vorgestellt wird, kann davon ausgegangen werden, dass anionische Radionuklidspezies in die Zwischenschicht sorbieren. Es wird in der Zwischenschicht also ein Austausch von Chlorid gegen die entsprechenden Radionuklidspezies erwartet. Für die kationischen Radionuklidspezies wird erwartet, dass diese Spezies die Protonen, die an den Hydroxylgruppen gebunden sind, austauschen und entsprechende Plätze einnehmen. Dies findet an den Kanten des LDHs statt. In beiden Fällen liegen Ionenaustauschreaktionen vor.

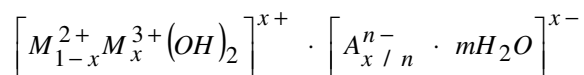
Weiterhin sollte gezielt untersucht werden, welche Elementspezies in die Gitterstruktur des Mg-Al-LDHs inkorporiert (eingebaut) werden können. Unter den reduzierenden Bedingungen einer Endlagerung kann davon ausgegangen werden, dass die Elementspezies unter diesen Bedingungen in den geringeren Valenzen vorliegen. Daher sollte zum einen geprüft werden, ob ein partieller Austausch des trivalenten Aluminiums durch die trivalenten Lanthaniden (Europium, Samarium) und durch trivalentes Chrom möglich ist. Die Elemente der Lanthaniden sind aufgrund der chemischen Verwandtschaft zu den trivalenten Elementen der Aktiniden gewählt worden. Trivalentes Chrom wurde gewählt, da es als Element im Abfallkontainer vorhanden ist.

Zum anderen sollte geprüft werden, ob es sogar möglich sein könnte, das trivalente Aluminium partiell durch tetravalente Elemente zu substituieren. Hierfür wurden Zirkon (Zr ist als Hüllmaterial einiger Brennelemente im Einsatz und zudem ist Zr-93 aufgrund seiner Halbwertszeit ein endlagerrelevantes Radionuklid) und Hafnium (Hf besitzt zwei langlebige Radiosotope, Hf-174, Hf-182) ausgewählt. In einem nachfolgenden Arbeitspaket sollte die Rückhaltung dieser Mischkristall-LDH-Typen für ausgewählte endlagerrelevante Radionuklidspezies bestimmt und mit den Eigenschaften des „reinen“ Mg-Al-LDHs verglichen werden.

4.2 Inkorporationsuntersuchungen

4.2.1 Allgemeines

In der Projektphase (Förderkennzeichen: 02E 9108) gelang die Identifizierung eines kristallinen Bestandteiles der Korrosionsprodukte. Die identifizierte Verbindung, ein Mg-Al-Cl-LDH, gehört zur Familie der Speichermineralien /18/ und kann unter den sogenannten Anionic Clay Minerals eingeordnet und mit folgender Summenformel beschrieben werden:



wobei

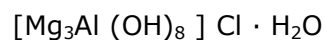
M²⁺: steht für ein zweiwertiges Metallkation (z.B. Mg, Co, Fe,...)

M³⁺: steht für ein dreiwertiges Metallkation (z.B. Fe, Al, ...)

Aⁿ⁻: steht für ein Anion unterschiedlicher Wertigkeiten (z.B. CO₃²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, ...)

Die Metallkationen bilden mit den Hydroxylgruppen Oktaeder aus, die über die Seiten verknüpft sind und die sogenannte Hauptschicht bilden. Strukturell entspricht diese Hauptschicht dem Mineral Brucit (Magnesiumhydroxyd). Aufgrund des Einbaus von dreiwertigen Kationen in diese Hauptschichten kommt es nun zu einem positiven Ladungsüberschuss, der allerdings durch die in der Zwischenschicht befindlichen Anionen kompensiert wird. In der Zwischenschicht ist zudem Wasser vorhanden.

Der in den sekundären Phasen /19/ identifizierte LDH-Typ besaß Chlorid-Ionen in der Zwischenschicht und hatte die Summenformel:



Um für die Sorptionsuntersuchungen immer genügend Substanz zur Verfügung zu haben, wurde eine selektive Synthese entwickelt. Die Synthese sollte es gestatten, benötigte Probenmengen zur Verfügung zu stellen, und ein besonderer Anspruch wurde auch auf die Reproduzierbarkeit gelegt. Als Synthesemethode wurde die Kopräzipitation gewählt, d.h. die gewählten Salzlösungen wurden bei einem festgelegten pH-Wert gefällt.

4.2.2 Der Mg-Al-LDH Typ

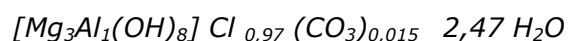
Synthese des Mg-Al-LDHs

Alle Arbeiten wurden unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Das verwendete Wasser wurde vor Einsatz ausgekocht und während des Abkühlens wurde Argon eingeleitet. Damit wird das im Wasser vorhandene Carbonat ausgetrieben.

Zur Synthese des Mg-Al-LDHs wurden 0,3 mol $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0,1 mol $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ in 250 mL Wasser gelöst. Zudem wurde eine 2 M Natronlauge hergestellt, indem in 500 mL Wasser 40 g Natronplätzchen gelöst wurden. In einem Dreihalskolben wurden alsdann 250 mL Wasser vorgelegt, auf 70 °C erwärmt und mit wenigen Tropfen der hergestellten Natronlauge wurde ein pH-Wert von 10 eingestellt. Nun wurde die Salzlösung innerhalb von 5 Stunden langsam zugetropft, wobei gleichzeitig mit der Natronlauge der pH-Wert stetig bei 10 gehalten wurde. Die pH Kontrolle erfolgte mit einem Titrationsprozessor. Während der Zugabe der Salzlauge wurde kräftig gerührt und die Temperatur auf 70 °C gehalten. Anschließend erfolgte die Alterung des ausgefallenen Feststoffes für 24 Stunden bei 90 °C. Dann wurde der Feststoff filtriert und mit Wasser aufgeschlämmt. Die Suspension wurde in einen Dialyseschlauch überführt und die anschließende Dialyse wurde bei 60 °C für ca. 3 Tage durchgeführt. Nach dieser Zeit sind alle mitausgefallenen Salze ausgewaschen, sodass kein Chlorid im Dialysewasser mehr nachweisbar war. Es wurde erneut filtriert und der verbleibende Feststoff im Exsikator getrocknet. Anschließend erfolgte die Analytik des Feststoffes. Für die BET-, XRD-, IR-, thermogravimetrische- und REM-Untersuchungen wurde der synthetisierte LDH unverändert eingesetzt. Für die Elementbestimmung mittels ICP-OES und Photometrie (Dr- Lange, LCK Chloridtest), sowie zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität wurden abgewogene Feststoffmengen in 2 M Salpetersäure gelöst und analysiert.

Experimentelle Daten zum Mg-Al-LDH

Für den synthethisierten Mg-Al-LDH kann folgende Summenformel aufgestellt werden:



In Abbildung 34 ist für diesen Typ das Kristallgitter angegeben. Die Mg-Oktaeder sind dabei in blau gehalten, die Al-Oktaeder in gelb. In grüner Farbe sind die in der Zwischenschicht befindlichen Chlorid-Ionen angegeben.

Das in der Zwischenschicht vorhandene Wasser konnte aufgrund der thermogravimetrischen Untersuchungen bestimmt werden. In Abbildung 35 ist sowohl das Thermogramm (TG- bzw. DTG Funktion) als auch die entsprechende kalorimetrische Aufnahme (DSC) zu erkennen.

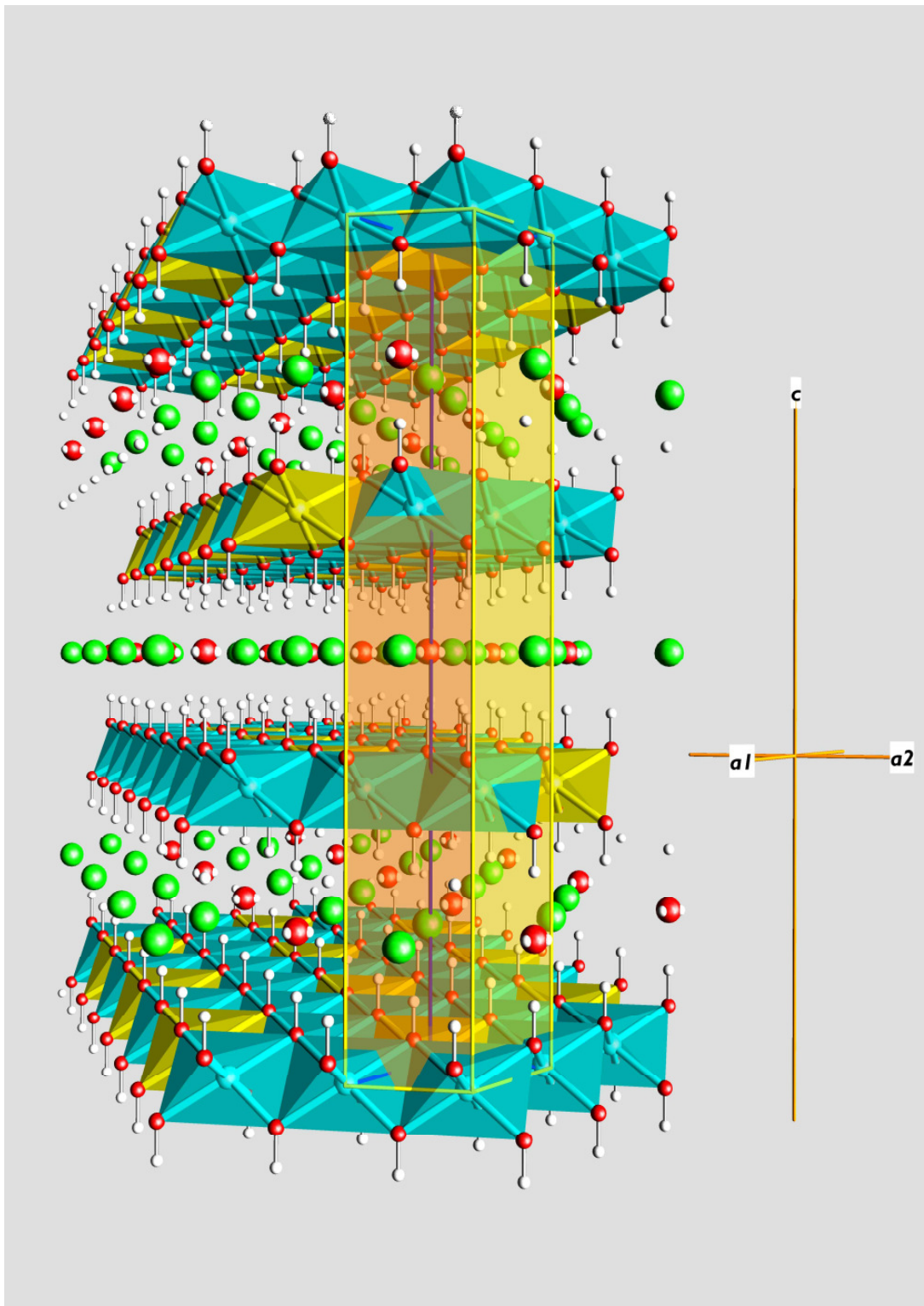


Abbildung 33: Kristallstruktur des Mg-Al-LDHs mit Chlorid in der Zwischenschicht und mit einem Mg- zu Al-Verhältnis von 3 zu 1

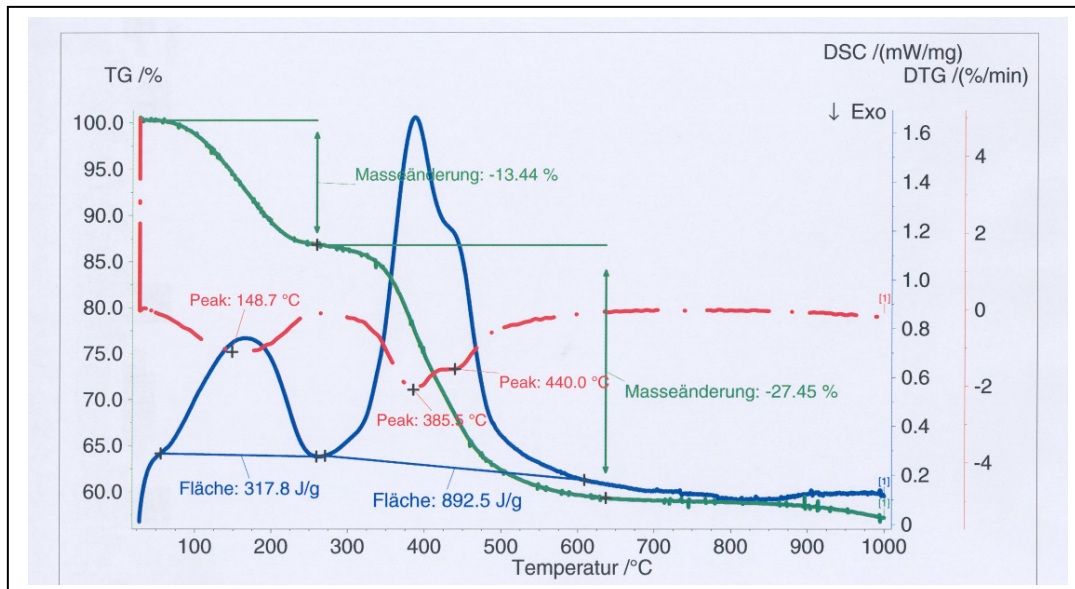


Abbildung 34: Thermogravimetrische und differenzkalorimetrische Aufnahme des Mg-Al-LDHs

Die TG-Funktion beschreibt die Abnahme der Masse mit der Temperatur. Die DTG-Funktion ist mathematisch die erste Ableitung der TG-Funktion und beschreibt die Massenänderung pro Zeit. Die DSC-Funktion gibt an, ob eine Reaktion endotherm oder exotherm verläuft. Deutlich erkennbar und über die Flächen berechnet zeigen sich zwei endotherme Reaktionen. Generell lässt sich das thermische Verhalten von Hydrotalkiten mit diesen beiden Umwandlungsprozessen charakterisieren [20]. Der erste Umwandlungsprozess rührt vom Verlust des in der Zwischenschicht vorhandenen Wassers her. Dieser Prozess ist endotherm und benötigt ca. 317 J/g. Die Massenänderung kann mit ca. 13 % angegeben werden und dient zur Berechnung des in der Zwischenschicht befindlichen Wassers. Für den zweiten endothermen Prozess müssen sogar um die 893 J/g aufgebracht werden. Aus den Hauptschichten werden nun Hydroxylgruppen abgespalten, und zudem werden die Anionen aus der Zwischenschicht freigesetzt.

Die spezifische Oberfläche eines synthetisierten Mg-Al-LDHs wurde mit BET bestimmt und kann mit ca. 30 m²/g angegeben werden. Die Kationenaustauschkapazität (CEC) wurde durch Umsetzung mit Kupfer-triethylentetraamin bestimmt. Hierbei werden die Protonen, die sich an der Oberfläche des LDHs befinden, durch das Kupfer ausgetauscht. Es konnte ein Wert von 74 mmol/100 g ermittelt werden.

Die für LDHs typische Morphologie [21], das Ausbilden einer sogenannten Sandrosenstruktur, konnte in der REM-Aufnahme (Abbildung 36) verifiziert werden.

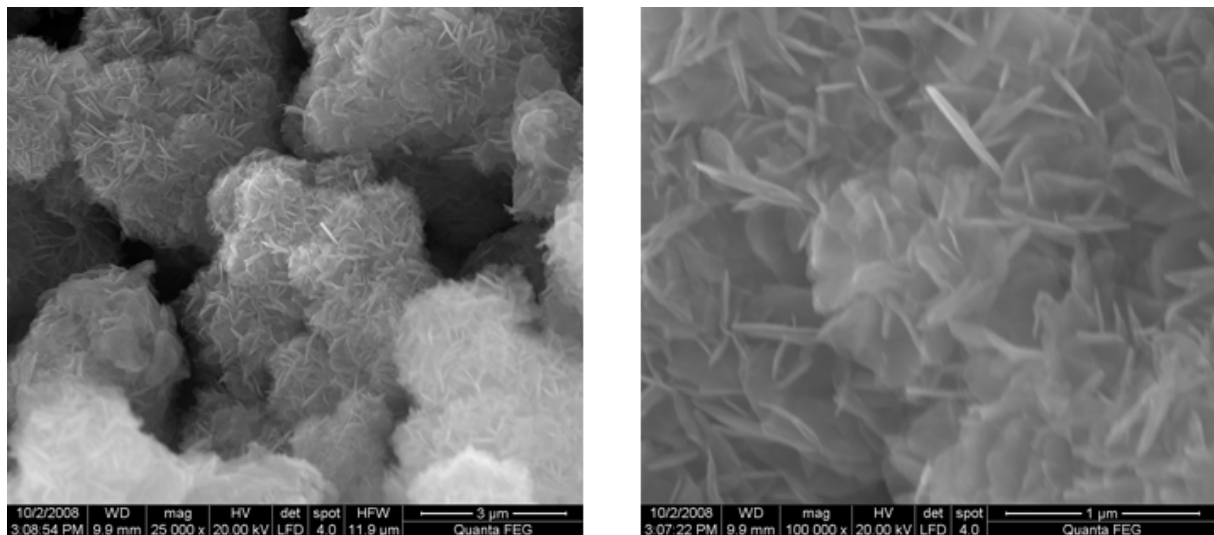


Abbildung 35 :REM Aufnahme des synthetisierten Mg-Al-LDHs

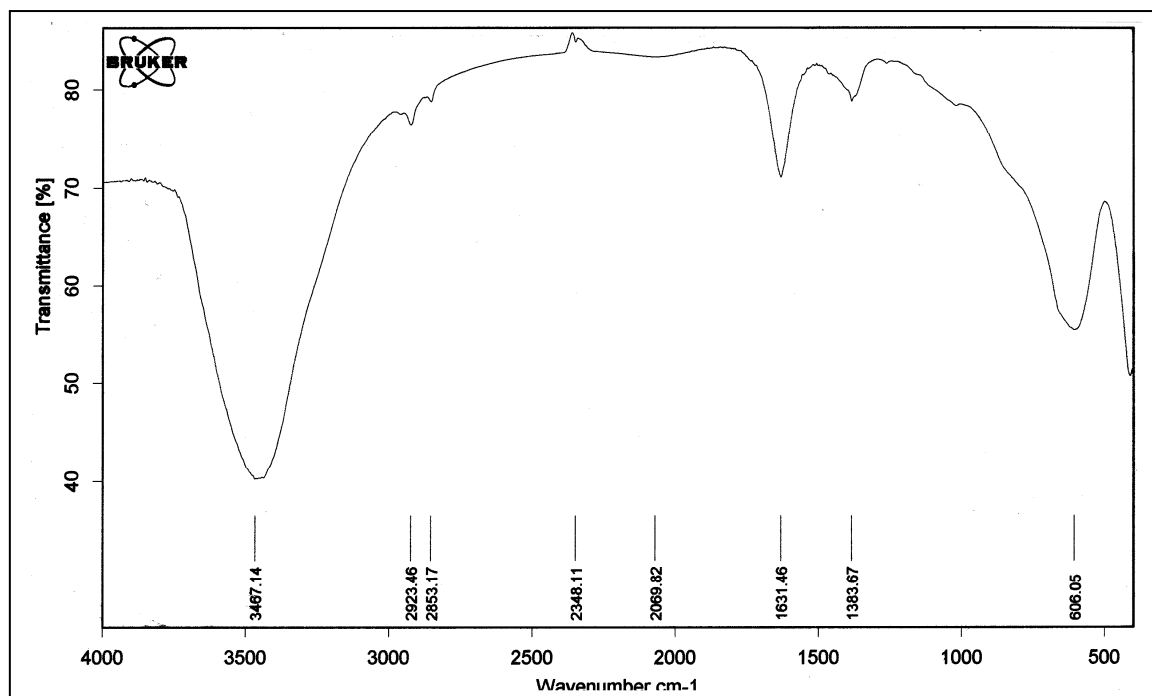


Abbildung 36:IR-Aufnahme des synthetisierten Mg-Al-LDHs

Zur weiteren Charakterisierung wurden IR-spektrometrische Aufnahmen aufgenommen. Deutlich erkennbar sind die starken OH- und H₂O-Banden des LDHs bei 3450 cm⁻¹ ($\nu_{\text{asym}}(\text{OH})$) und 1631 cm⁻¹ ($\nu(\text{H}_2\text{O})$). Die Al-O und Mg-O Vibrationsschwingungsbanden treten in der Region 1000 cm⁻¹ bis 550 cm⁻¹ auf /22/. Die schwache Carbonatbande liegt bei 1383 cm⁻¹ ($\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_3)$). Ein IR-Spektrum des synthetisierten Mg-Al-LDHs ist in Abbildung 37 angegeben.

Eine weitere sehr wichtige Analytik bezüglich der LDHs ist die Röntgendiffraktometrie. In Abbildung 38 ist das Röntgenspektrum angegeben.

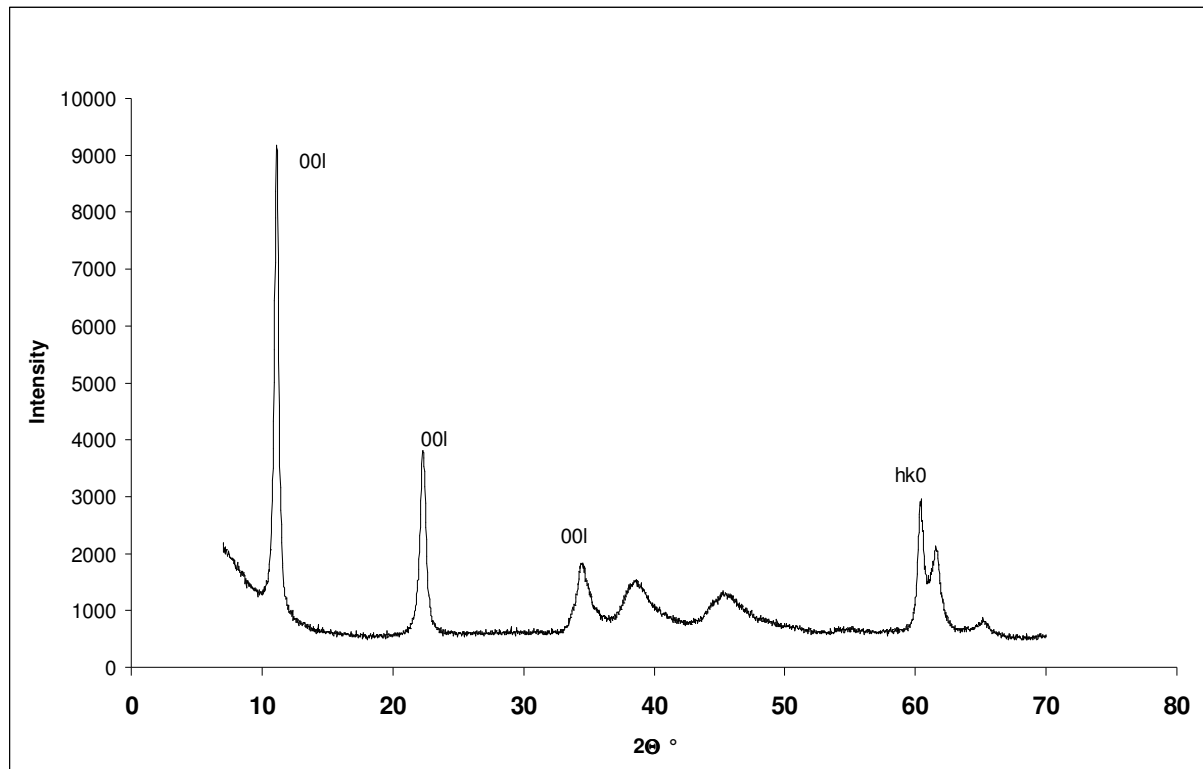


Abbildung 37: Röntgendiffraktogramm des Mg-Al-LDHs

Deutlich ist das für LDHs typische Reflexmuster zu erkennen. Stark ausgebildet sind die charakteristischen 00l-Reflexe aus denen die c-Gitterkonstante errechnet wird sowie der hk0-Reflex, aus dem sich die a-Gitterkonstante errechnen lässt.

Die c-Gitterkonstante beschreibt den Schichtabstand, die a-Gitterkonstante ist ein Maß für die Kationenabstände in der Hauptschicht.

4.2.3 Der Mg-Al-Eu-LDH Typ

Synthese des Eu-LDHs

Die Synthesevorschrift entspricht weitestgehend der Vorschrift, die für den Mg-Al-LDH angegeben ist. Allerdings wurden die Molverhältnisse verändert. Es wurden 0,3 mol $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$, 0,09 mol $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ und 0,01 mol $\text{EuCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ in 250 mL Wasser gelöst und bei einem pH-Wert von 10 kopräzipitiert.

Experimentelle Daten zum Eu-LDH

Die Reinheit des synthetisierten Eu-LDHs ist eindeutig abhängig von der Reinheit des eingesetzten Eu-III-chlorid-Salzes. Erst ab einer Reinheit von 99,99% gelang die Synthese ohne Beiprodukt (als Beiprodukt konnte das Europiumhydroxid identifiziert werden) unter sonst identischer Versuchsdurchführung.

Folgende Summenformel konnte (über alle Ansätze gemittelt) ermittelt werden:



Des Weiteren wurden folgende Werte bestimmt:

Kationenaustauschkapazität: CEC-Wert: 75 mmol/100 g

Spezifische Oberfläche: BET: 70 m²/g

Mehrere analytische Methoden wurden angewandt, um den Einbau von Europium zu beweisen. In Abbildung 39 ist das Diffraktogramm angegeben. Es konnte nur eine kristalline Phase detektiert werden.

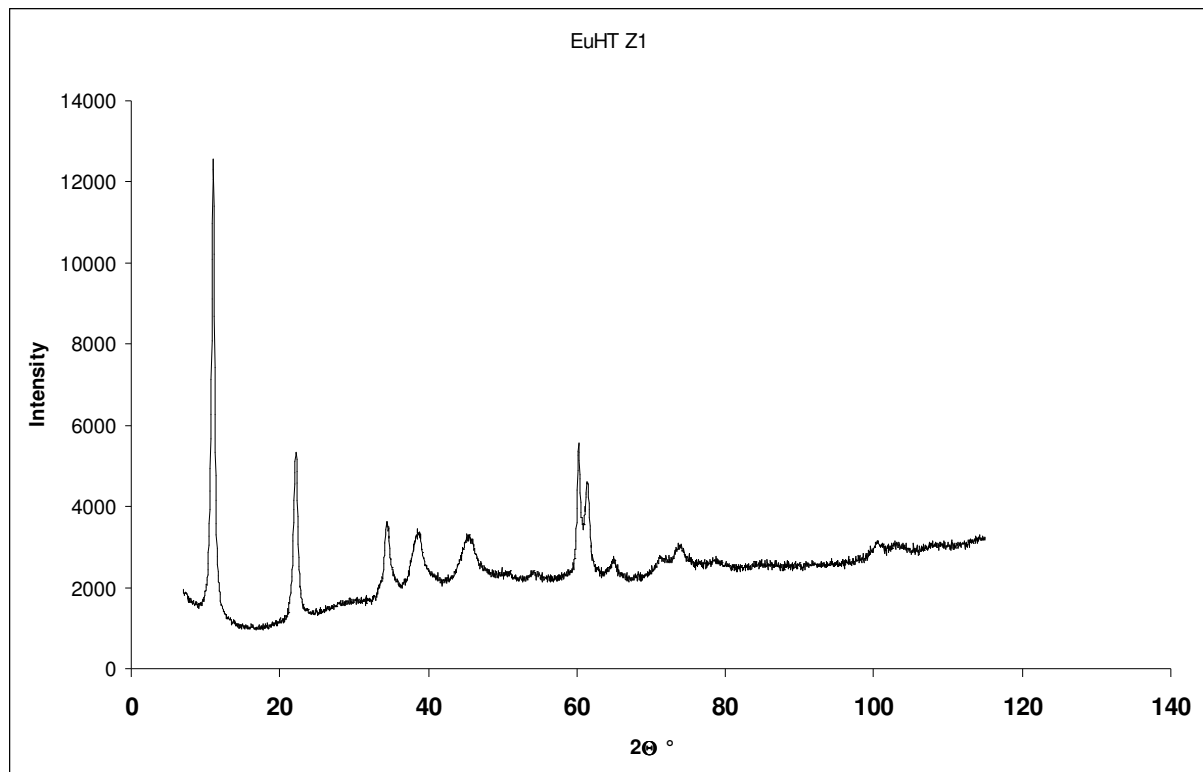


Abbildung 38: XRD-Plot des synthetisierten Eu-LDHs

In Abbildung 40 ist die Morphologie des Eu-LDHs angegeben. Deutlich ausgeprägt zeigt sich die typische Sandrosenstruktur und wiederum wurde nur eine Phase detektiert.

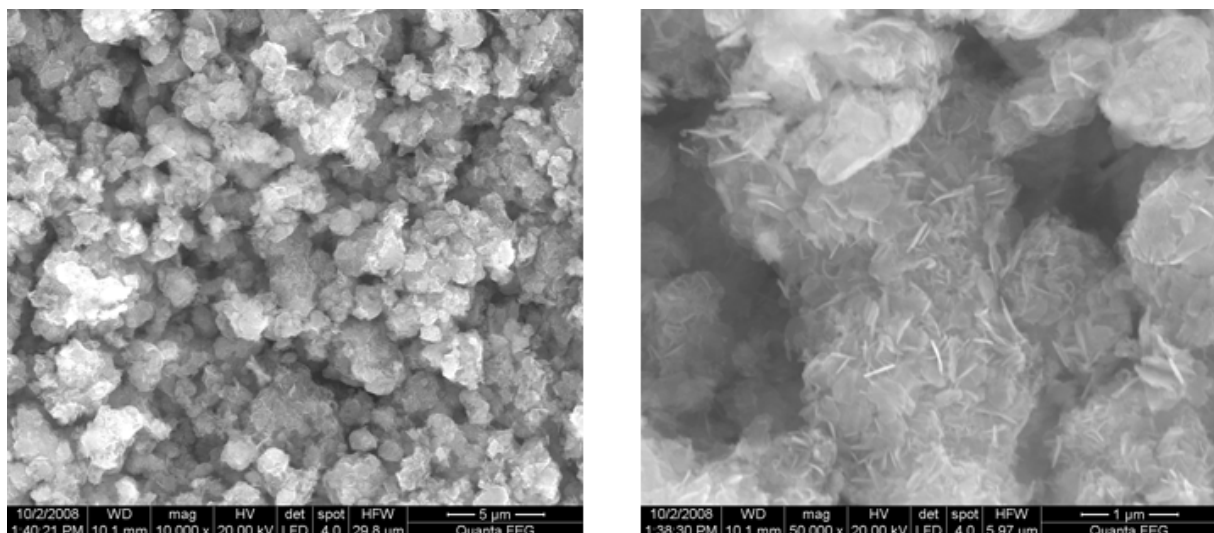


Abbildung 39: Morphologie des synthetisierten Eu-LDHs

In Abbildung 41 sind die mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektrometrie (TRLFS) untersuchten Eu-Spezies dargestellt. Diese Untersuchungen wurden am Institut für Nukleare Entsorgung zugehörig zum KIT (Karlsruher Institut für Technologie) durchgeführt. An dieser Stelle möchten wir uns nochmals bedanken.

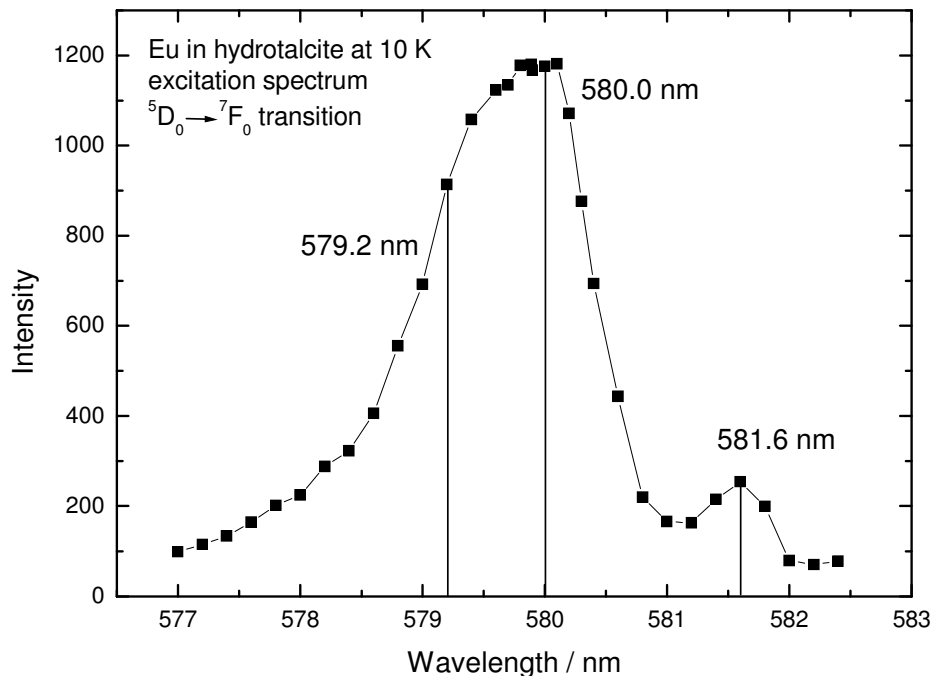


Abbildung 40:TRLFS-Spektrum des Eu-LDHs

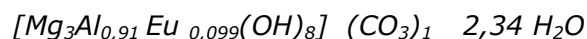
Deutlich unterscheiden sich die Lebensdauer der Eu-Spezies und die dazugehörigen Energien der Übergänge. Neben der 580 nm inkorporierten Eu-Spezies ist eine sorbierte Eu-Spezies (581,6nm) dargestellt. Mittels der TRLFS konnte der synthetisierte Eu-LDH-Typ untersucht werden und eindeutig konnte gezeigt werden, dass Eu inkorporiert wurde.

Zusätzlich wurde mit EXAFS untersucht, welche Koordination Eu besitzt und welche Bindungslängen zu den entsprechenden Nachbaratomen vorliegen. Deutlich konnte gezeigt werden, dass das Eu-Atom als Zentralatom durch sechs Hydroxylgruppen koordiniert ist. In der chemischen Verbindung Eu-Hydroxid ist Eu dagegen durch neun Hydroxylgruppen koordiniert. Die Bindungslängen konnten mit 2,42 Angström angegeben werden /23/.

Diese Ergebnisse beweisen den Einbau des Europiums in das Kristallgitter des LDHs.

Neben den Ergebnissen aus den analytischen Verfahren, die in ihrer Gesamtheit eindeutig zeigten dass Eu inkorporiert wurde, ist auch ein chemisches Verfahren angewendet

worden. Der synthetisierte Eu-LDH Typ wurde mit einer Ammoniumcarbonatlösung behandelt. Aufgrund dieser Behandlung wurde das Chlorid in der Zwischenschicht gegen Carbonat ausgetauscht. Ansonsten sollte, wenn Eu inkorporiert vorliegt, keine Änderung der Stöchiometrie stattfinden. Es konnte folgende Summenformel analytisch bestätigt werden:



Die Stöchiometrie blieb erhalten. Entsprechend wurde auch mit einer 1 M Natriumnitratlösung gearbeitet. Es entstand der LDH mit Nitrat in der Zwischenschicht und wiederum blieb die Stöchiometrie erhalten.

In weiteren Syntheseansätzen wurde die molare Menge des Europiums variiert. Es konnte gezeigt werden, dass 0,05 mol und 0,1 mol eingebaut werden können. Eine weitere Erhöhung der molaren Menge an Europium führte zur gleichzeitigen Bildung von Europiumhydroxid.

4.2.4 Der Mg-Al-Sm-Typ

Synthese des Sm-LDHs

Die Synthesevorschrift entspricht weitestgehend der Vorschrift, die für den Mg-Al-LDH angegeben ist. Allerdings wurden die Molverhältnisse verändert. Es wurden 0,3 mol $MgCl_2 \times 6 H_2O$ und 0,09 mol $AlCl_3 \times 6 H_2O$ in 250 mL Wasser gelöst. Des Weiteren wurden 0,01 mol $Sm_2O_3 \times 6 H_2O$ in einer HCl-Lösung (Mischung aus 5 mL 0,01 M HCl, 1 mL 2 M HCl und 4 mL konzentrierter HCl) gelöst und dann zu der ersten Salzlösung gegeben. Der pH-Wert der Kopräzipitation wurde auf 9,5 eingestellt.

Experimentelle Daten zum Sm-LDH

Die Reinheit des synthetisierten Sm-LDHs hängt wesentlich von den verwendeten Chemikalien ab. Beim Einsatz von $SmCl_3$ Hexahydrat mit einem Reinheitsgehalt von 99% bzw. 99,99% wurden bis zu 5% $Sm(OH)_3$ gefunden. Eine selektive Synthese des Sm-LDHs ohne Beiprodukt gelang nicht. Setzt man allerdings Sm_2O_3 als Ausgangsverbindung ein und löst in einer Mischung aus 5 mL 0,01 M HCl, 1 mL 2 M HCl und 4 mL konzentrierter HCl, so konnte der Sm-LDH ohne Beiprodukt synthetisiert werden. Dies zeigt das aufgenommene XRD-Spektrum in Abbildung 42. In diesem Spektrum sind nur die charakteristischen 00l-Reflexe und der 110-Reflex (bei einem 2-Theta Winkel von ca. 60) zu erkennen.

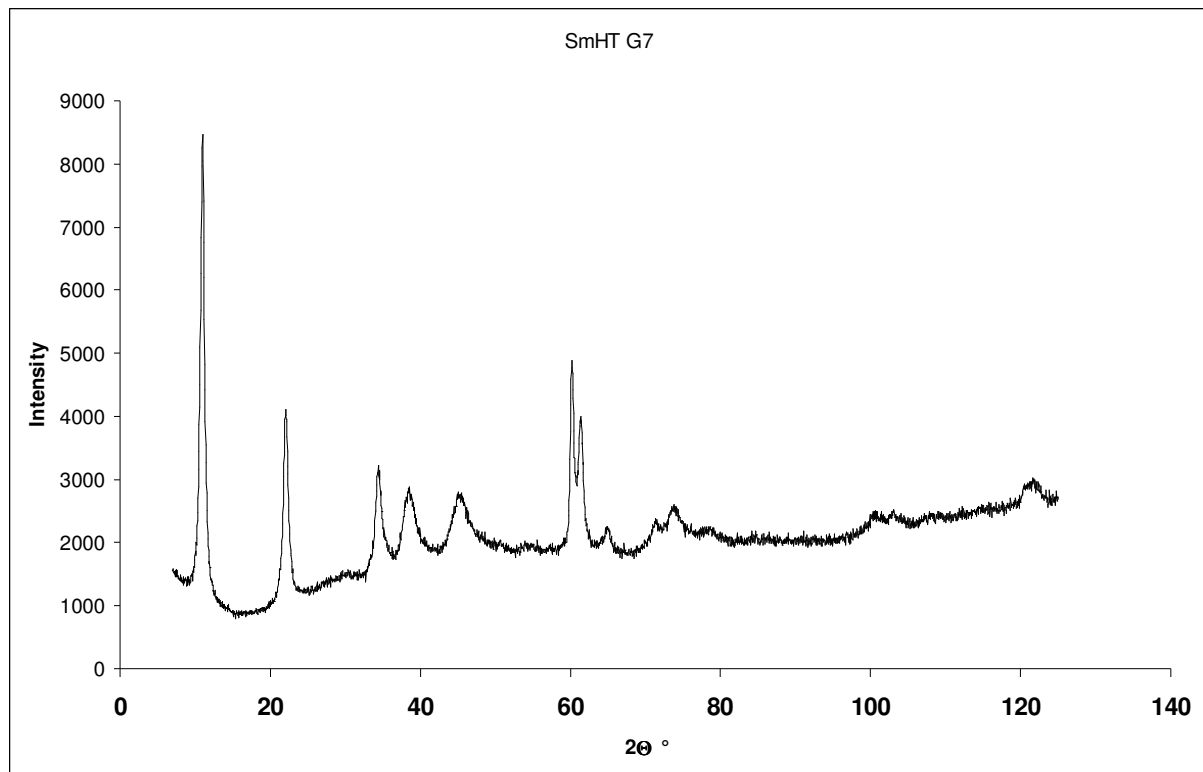


Abbildung 41: XRD-Plot für den Sm-LDH

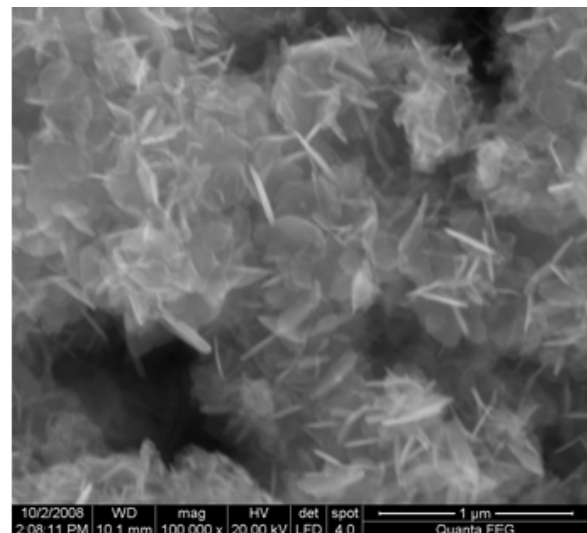
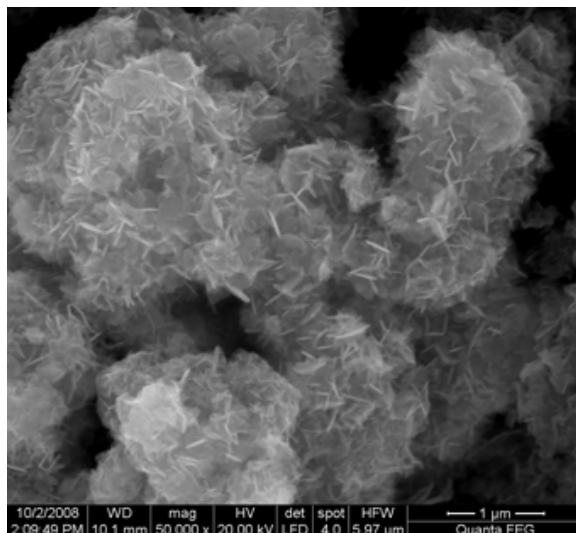
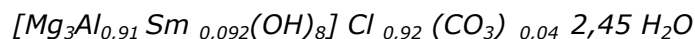


Abbildung 42: Morphologie des Sm-LDHs

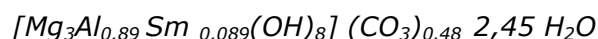
In Abbildung 43 ist die typische Sandrosenstruktur des Sm-LDHs dargestellt. Weitere Phasen wurden nicht detektiert.

Aus den analytischen Untersuchungen mittels ICP-OES, DTA und Photometrie konnte folgende Summenformel für den Sm-LDH aufgestellt werden:



Nach Behandlung mit einer einmolaren Ammoniumcarbonatlösung hat sich das molare Verhältnis der Elemente Mg zu Al zu Sm nicht verändert.

Es wurde folgende Summenformel aufgestellt:



Des Weiteren wurden weitere charakteristische Kenngrößen für den Sm-LDH ermittelt:

Kationenaustauschkapazität: CEC-Wert: 68 mmol/100 g

Spezifische Oberfläche: BET: 35 m²/g

Das aufgenommene IR-Spektrum zeigte die für LDHs typischen Schwingungsbanden und entspricht dem in Abbildung 37 dargestellten Spektrum. Detaillierte Untersuchungen zeigen allerdings, dass die Bandenbereiche (z.B. im OH-Bereich) aus überlagerten Einzelbanden bestehen. Erste Ergebnisse zeigen, dass je nach LDH-Typ diese Einzelbanden verschoben sind und so auf das jeweilig inkorporierte Kation zu schließen ist /24/.

Zusammenfassend zeigen alle analytischen Daten, dass Sm erfolgreich durch partiellen Austausch des trivalenten Aluminiums in die Gitterstruktur des Mg-Al-LDHs eingebaut wurde.

4.2.5 Der Mg-Al-Cr-Typ

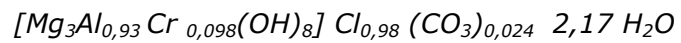
Synthese des Cr-LDHs

Die Synthesevorschrift entspricht weitestgehend der Vorschrift, die für den Mg-Al-LDH angegeben ist. Allerdings wurden die Molverhältnisse verändert. Es wurden 0,3 mol MgCl₂ x 6 H₂O, 0,09 mol AlCl₃ x 6 H₂O und 0,01 mol CrCl₃ x 6 H₂O in 250 mL Wasser gelöst. Der pH-Wert der Kopräzipitation wurde auf 10 eingestellt.

Experimentelle Daten zum Cr-LDH

Mehrere Ansätze zur Synthese des Cr-LDHs wurden durchgeführt. Es lag eine hohe Reproduzierbarkeit vor und in keinem Versuchsansatz konnte ein kristallines Nebenprodukt gefunden werden.

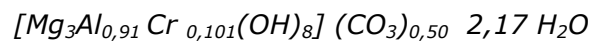
Folgende Summenformel und charakteristische Kennwerte wurden ermittelt:



Kationenaustauschkapazität: CEC-Wert: 75 mmol/100 g

Spezifische Oberfläche: BET: 40 m²/g

Die molaren Verhältnisse der Elemente Mg zu Al zu Cr blieben auch nach der Ammoniumcarbonatbehandlung stabil. Folgende Summenformel wurde ermittelt.



In Abbildung 44 ist das phasenreine XRD-Spektrum angegeben und die Morphologie ist in Abbildung 45 zu erkennen.

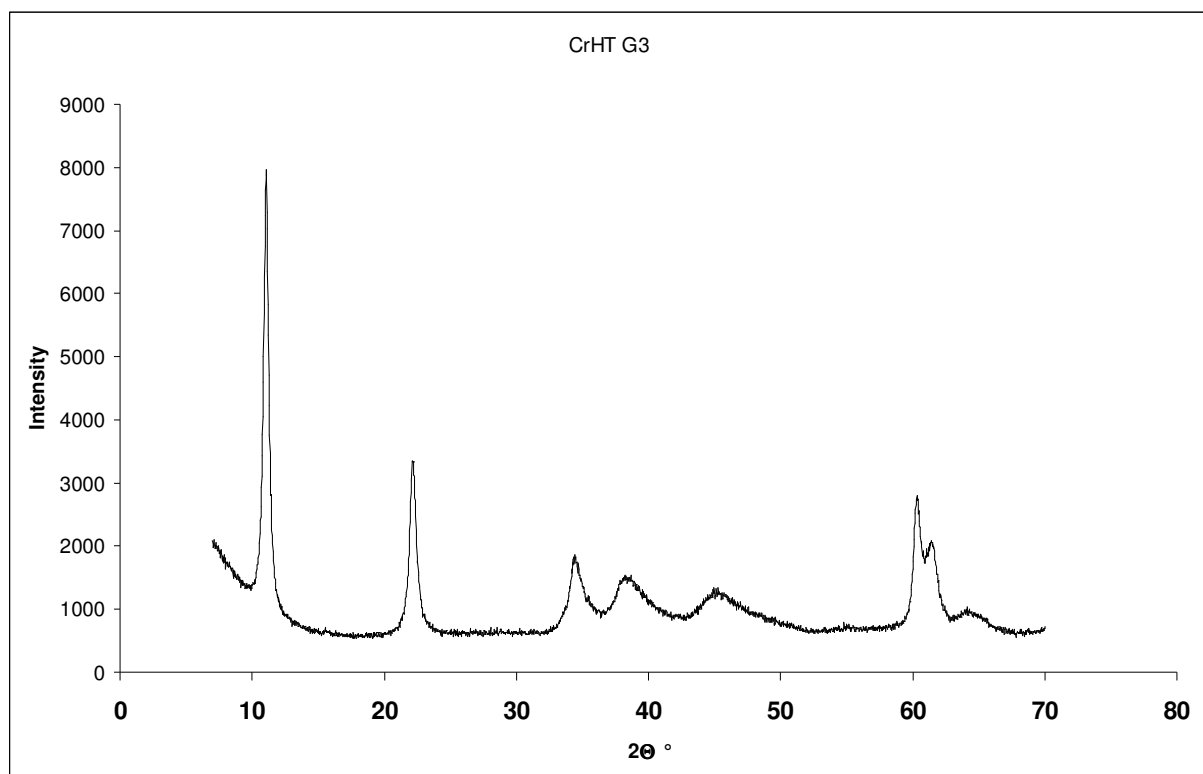


Abbildung 43: XRD-Spektrum eines Cr-LDHs

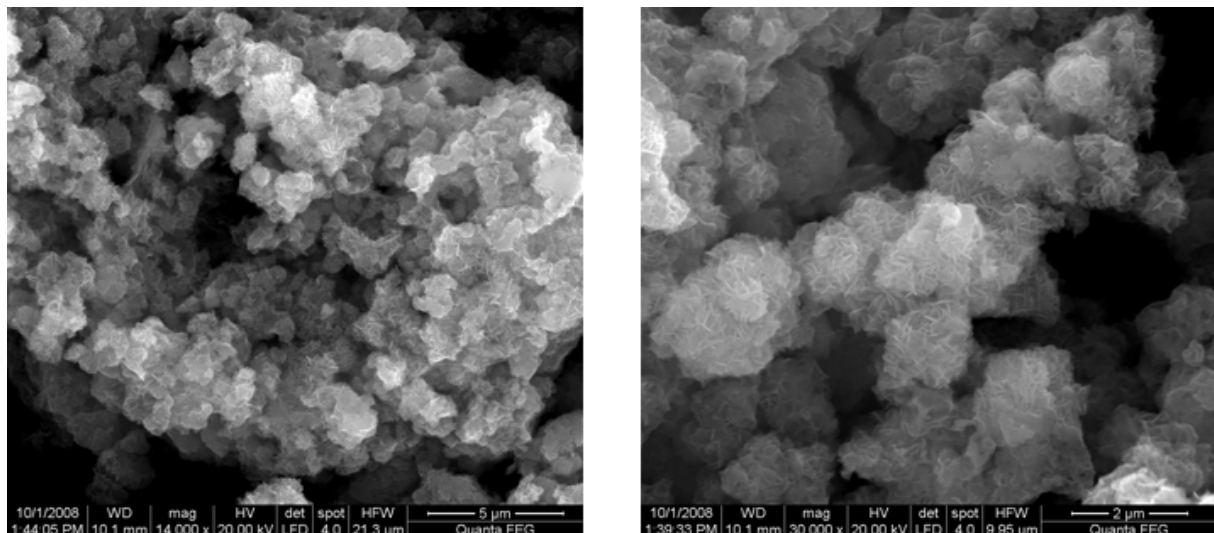


Abbildung 44: Morphologie eines Cr-LDHs

Das aufgenommene IR-Spektrum (Abbildung 46) ist vergleichbar zum IR-Spektrum des Mg-Al-LDHs, welches in Abbildung 37 angegeben ist. Bei einer Wellenzahl von 1360 cm^{-1} ist die Carbonatbande zu erkennen. Der partielle Einbau des Carbonates in die Zwischenschicht des LDHs erfolgt während der Präparation des IR-Presslings.

Zusammenfassend geht aus allen ermittelten Daten hervor, dass das trivalente Aluminium partiell durch das trivalente Chrom substituiert werden kann.

Mg-Al-Cr-LDH

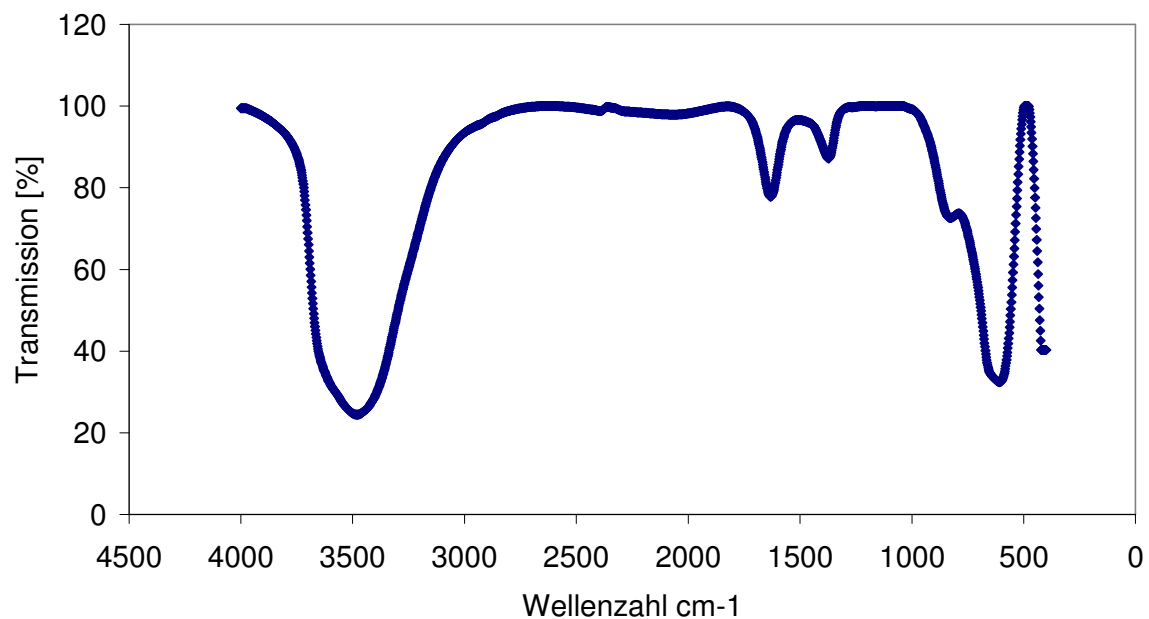


Abbildung 45: IR-Spektrum des Cr-LDHs

4.2.6 Der Mg-Al-Zr-Typ

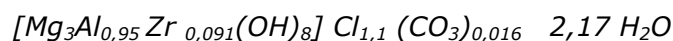
Synthese des Zr-LDHs

Die Synthesevorschrift entspricht weitestgehend der Vorschrift, die für den Mg-Al-LDH angegeben ist. Allerdings wurden die Molverhältnisse verändert. Es wurden 0,3 mol $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$, 0,09 mol $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ und 0,01 mol $\text{ZrOCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ in 250 mL Wasser gelöst. Der pH-Wert der Kopräzipitation wurde auf 10 eingestellt.

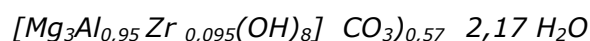
Experimentelle Daten zum Zr-LDH

Mehrere Synthesen wurden durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit aufzuzeigen. In allen Synthesen konnte keine weiteren Phasenbestandteile gefunden werden, d.h. die Synthese führt selektiv zur Gewinnung des Zr-LDHs.

Für den synthetisierten Zr-LDH konnte folgende Summenformel experimentell ermittelt werden:



Eine Behandlung der Verbindung mit einer 1M Ammoniumcarbonatlösung führt zum vollständigen Austausch des in der Zwischenschicht befindlichen Chlorid-Ions mit dem Carbonat-Ion. Anschließende Bestimmung der stöchiometrischen Verhältnisse der in der Hauptschicht befindlichen Kationen ergab folgende Summenformel:



Die Verhältnisse der Kationen zueinander blieben nach dieser Behandlung stabil, d.h. es ist davon auszugehen, dass das Zr-Ion in das Kristallgitter eingebaut wurde und nicht durch sorptive Kräfte auf der Oberfläche gebunden war. Ferner wurden folgende charakteristische Werte bestimmt:

Kationenaustauschkapazität: CEC-Wert: 66 mmol/100 g

Spezifische Oberfläche: BET: 61 m²/g

Die Ausbildung der LDH-Struktur zeigt sich eindeutig durch die nachgewiesene Morphologie (Abbildung 47) und die charakteristischen XRD-Reflexe (Abbildung 48).

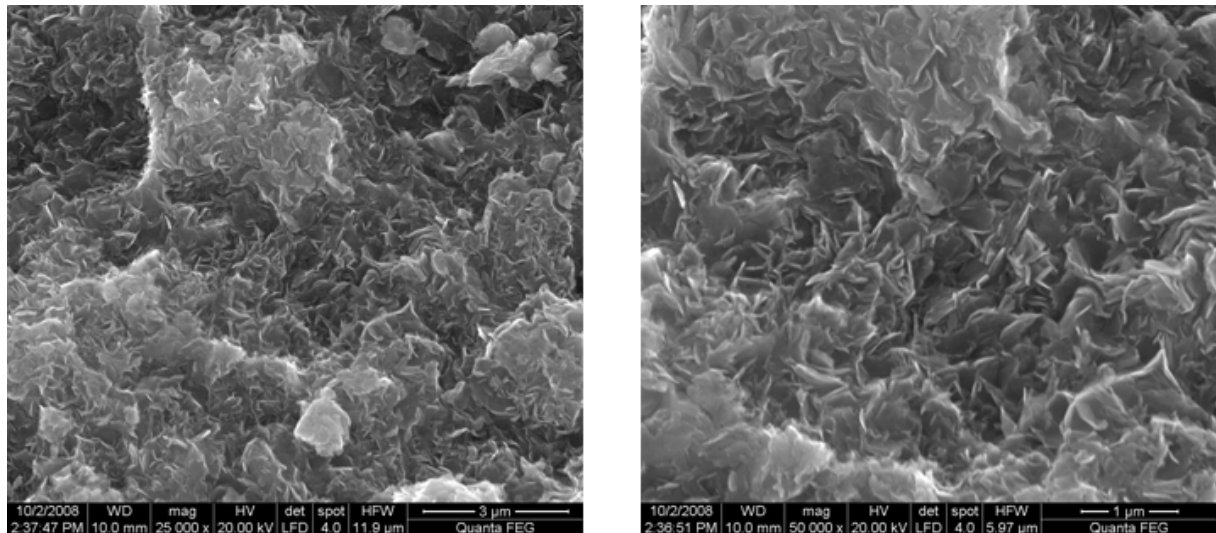


Abbildung 46. Typische Sandrosenstruktur des Zr-LDHs

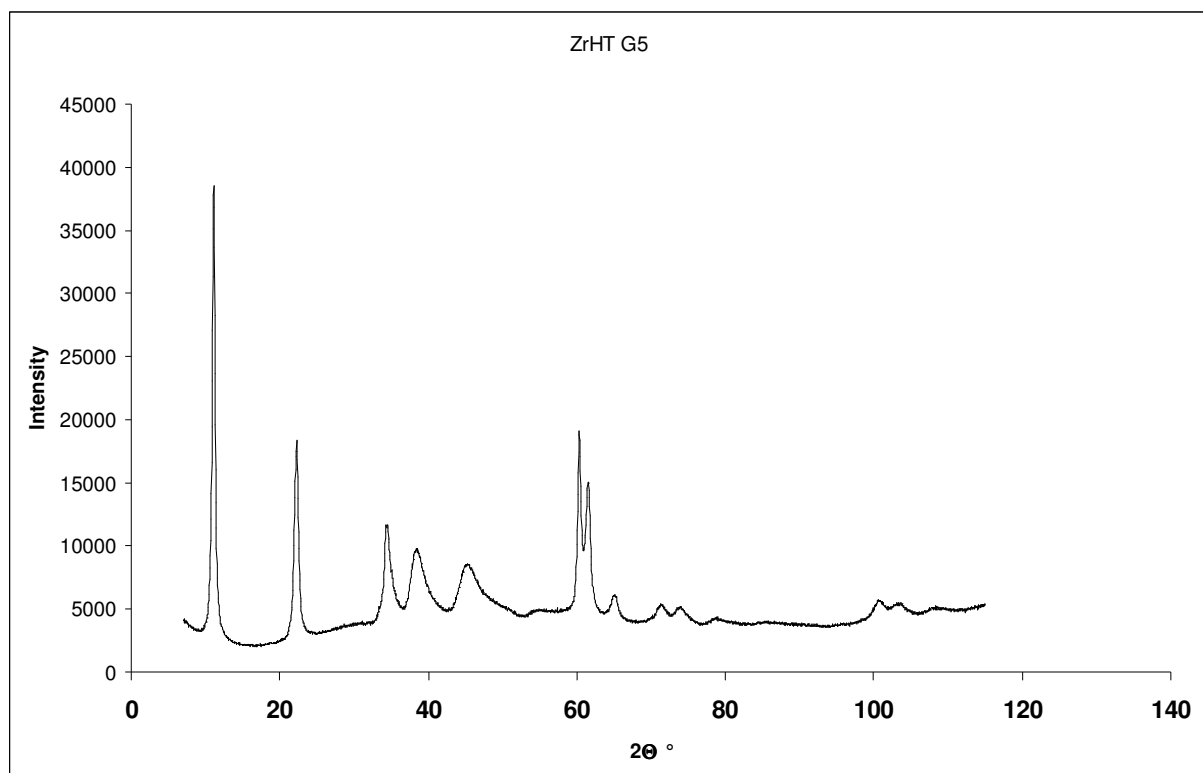


Abbildung 47: XRD-Spektrum des Zr-LDHs

Im XRD-Spektrum des Zr-LDHs (Abbildung 48) sind keine Verunreinigungen zu erkennen.

Des Weiteren wurden an der ANKA-Beamline in Forschungszentrum Karlsruhe EXAFS-Messungen durchgeführt. Es zeigte sich eindeutig, dass das Zr in der Hauptschicht oktaedrisch umgeben ist (fünf OH-Gruppen und ein Chlorid-Ion). Es konnten keine Zr-Zr-Wechselwirkungen beobachtet werden, d.h. die Bildung von Clustern oder polynuklearen Spezies (beispielsweise ZrO_2 oder $\text{Zr}(\text{OH})_4$) ist auszuschließen /25/.

Zusammenfassend zeigen alle Daten, dass der Einbau eines vierwertigen Elementes in das Kristallgitters des Mg-Al-LDHs möglich ist.

4.2.7 Der Mg-Al-Hf-LDH-Typ

Synthese des Hf-LDHs

Die Synthesevorschrift entspricht weitestgehend der Vorschrift, die für den Mg-Al-LDH angegeben ist. Allerdings wurden die Molverhältnisse verändert. Es wurden 0,3 mol $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$, 0,09 mol $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ und 0,01 mol HfCl_4 in 250 mL Wasser gelöst. Der pH-Wert der Kopräzipitation wurde auf 10 eingestellt.

Experimentelle Daten zum Hf-LDH

In Abbildung 49 ist das IR-Spektrum des Hf-LDHs angegeben. Deutlich erkennbar sind die starken OH- und H_2O -Banden des LDHs bei ca. 3450 cm^{-1} und 1631 cm^{-1} . Die Al-O, Mg-O und Hf-O Vibrationsschwingungsbanden treten in der Region zwischen 1000 cm^{-1} bis 550 cm^{-1} auf. Die schwache Carbonatbande (Carbonat lagert sich während der Präparation des KBR-Presslings an) liegt bei ca. 1380 cm^{-1} .

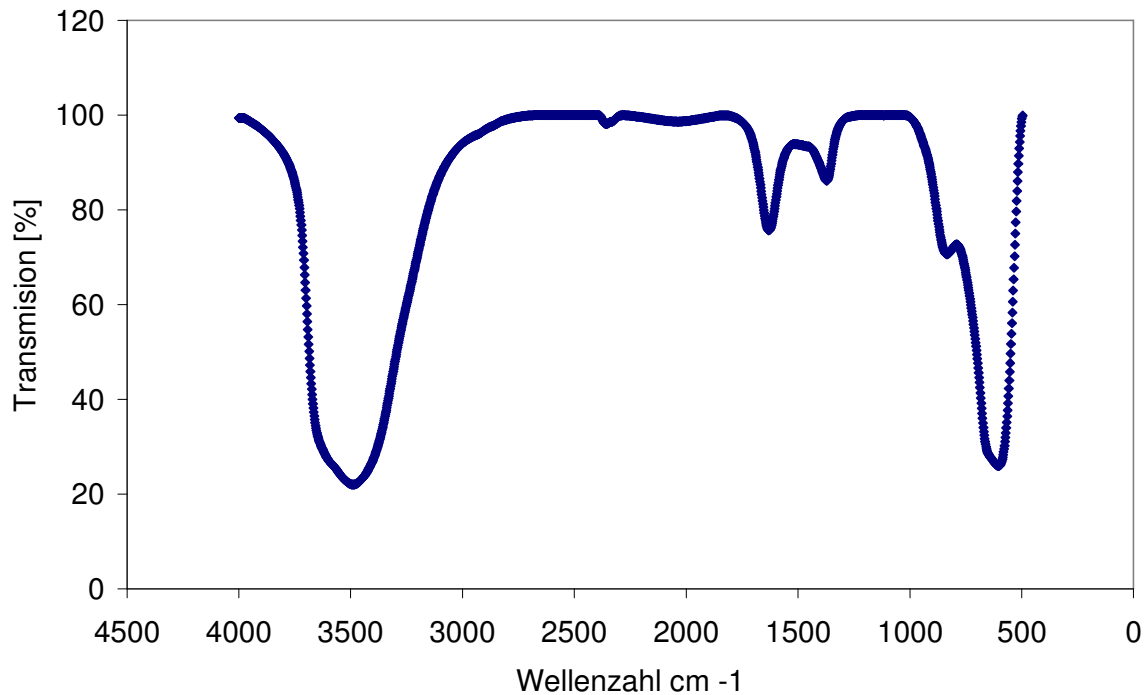
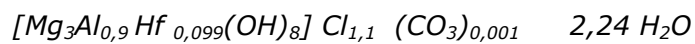
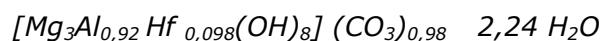


Abbildung 48: IR-Spektrum des Hf-LDHs

Für den synthetisierten Hf-LDH konnte folgende Summenformel experimentell ermittelt werden:



Nach der Behandlung mit der 1M Ammoniumcarbonatlösung wurde das stöchiometrische Verhältnis der Kationen wie folgt bestimmt:



Die Stöchiometrie der Kationen verändert sich nicht, d.h. dies ist der erste Hinweis auf den erfolgten Einbau von Hf in die Gitterstruktur.

Ferner wurden folgende charakteristische Werte bestimmt:

Kationenaustauschkapazität: CEC-Wert: 80 mmol/100 g

Spezifische Oberfläche: BET: 45 m²/g

In Abbildung 50 ist die typische Morphologie, die Sandrosenstruktur; zu erkennen. Dies ist ein weiteres Indiz für das Vorliegen einer LDH-Verbindung.

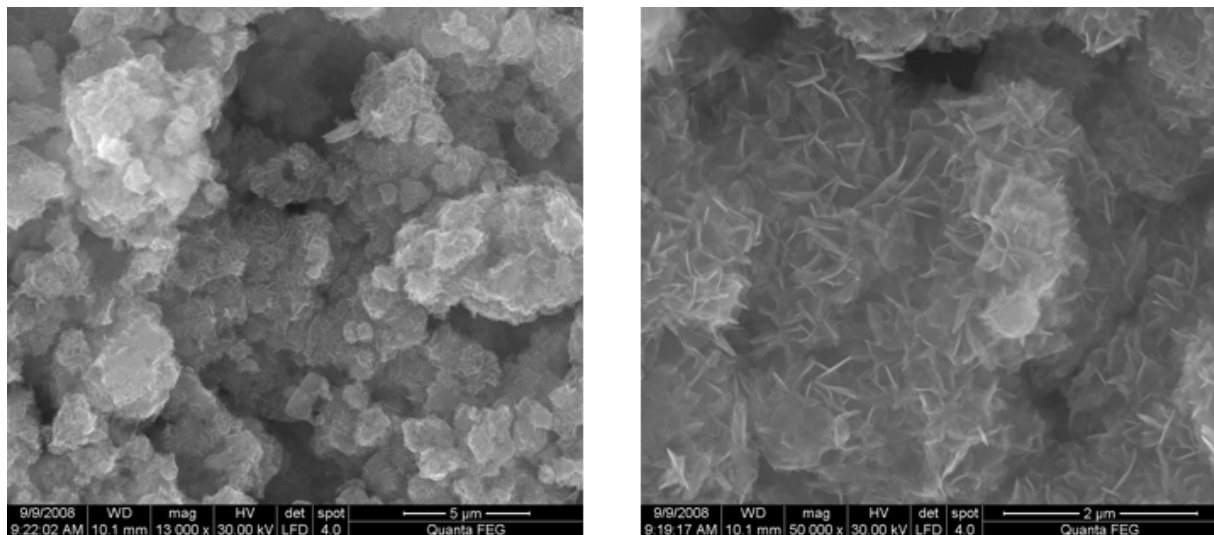


Abbildung 49: Sandrosenstruktur des Hf-LDHs

Des Weiteren konnte die Phasenreinheit durch die XRD-Aufnahme (Abbildung 51) bestätigt werden. Die typischen Reflexe, insbesondere die stark ausgeprägten 001-Reflexe sind vorhanden. Es konnten keine weiteren Phasen nachgewiesen werden.

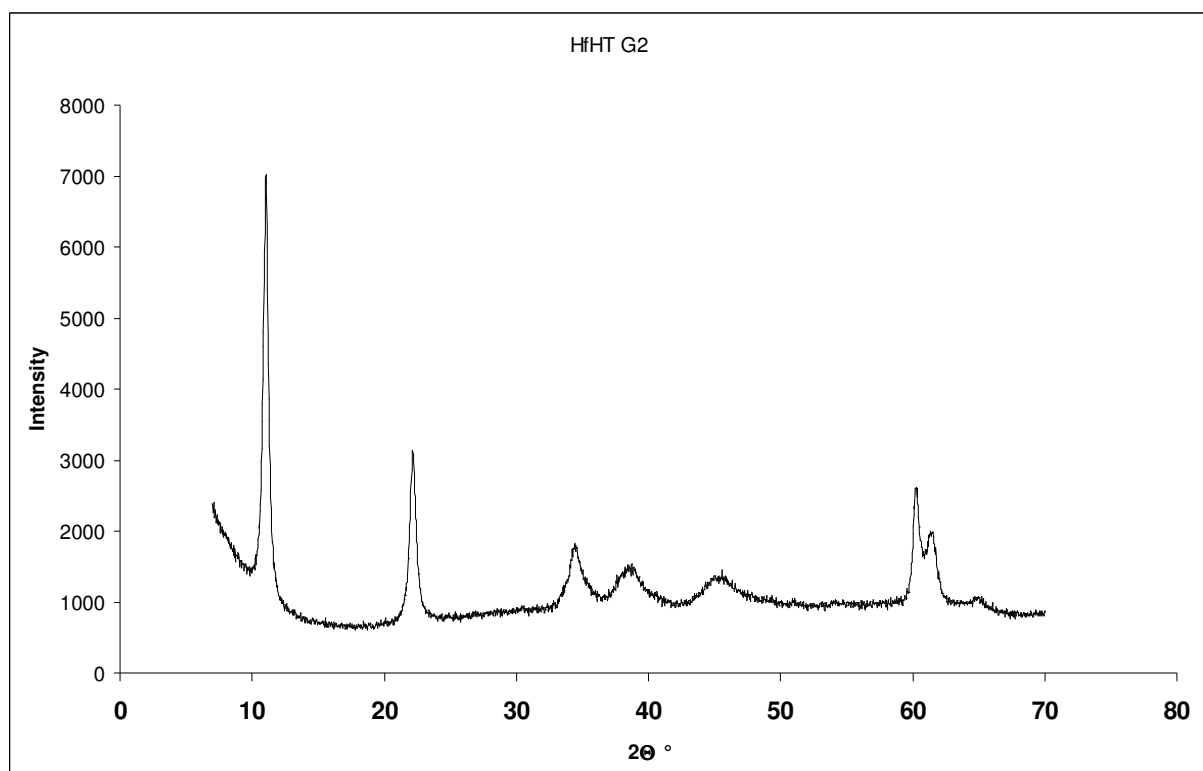


Abbildung 50: XRD-Spektrum des Hf-LDHs

4.2.8 Zusammenfassung

In dieser Projektphase konnten die folgenden Ergebnisse im Bereich der Inkorporation erzielt werden:

- Inkorporation von **trivalenten** Elementspezies durch partiellen Austausch des trivalenten Aluminiums ist möglich.
- Die Ionenradien der inkorporierten **trivalenten** Elementspezies umfassen einen Bereich von 0,63 Angström für Chrom-II, 0,95 Angström für Eu-III und 0,964 Angström für Sm-III. Das Al-III mit einem Ionenradius von lediglich 0,51 Angström konnte trotzdem erfolgreich ausgetauscht werden. Dies bedeutet, dass im Kristallgitter trivalente Ionen mit einem Radius von mindestens bis zu 0,964 Angström eingebaut werden können.
- Inkorporation von **tretravalenten** Elementspezies durch partiellen Austausch des trivalenten Aluminiums ist möglich.
- Die Ionenradien der inkorporierten **tretravalenten** Elementspezies lagen bei 0,75 Angström für Zr-IV und bei 0,75 Angström für Hf-IV. Das kleine Al-III-Ion mit einem Ionenradius von lediglich 0,51 Angström konnte erfolgreich ausgetauscht werden.
- Die entwickelten Synthesen konnten reproduziert werden und führten selektiv zu den gewünschten modifizierten LDH-Typen. Mittels unterschiedlicher Verfahren bzw. analytischer Methoden konnten keine Nebenprodukte identifiziert werden.

Diese Ergebnisse zeigen, dass der als Bestandteil der sekundären Phasen identifizierte Mg-Al-LDH in der Lage ist, sowohl drei als auch vierwertige Elementspezies durch Inkorporation zu immobilisieren. Eine Mischkristallbildung ist demnach möglich, da eine Vielzahl unterschiedlichster Metallkationen vorliegen. Interessant ist, dass in das Kristallgitter sogar ein Einbau von sehr großen Ionen möglich ist. Im Vergleich zum ausgetauschten Aluminium mit einem Ionenradius von 0,51 Angström besitzt das Europium-Ion nahezu den doppelten Radius (0,95 Angström).

In einer weiteren Projektphase wird angestrebt, thermodynamische Daten zu diesen Mischkristall-LDH-Verbindungen zu ermitteln, damit das Langzeitverhalten dieser Verbindungen unter endlagerrelevanten Bedingungen beschreibbar ist.

4.3 Sorptionsuntersuchungen

4.3.1 Allgemeines

Unter Sorption versteht man die Anreicherung eines Stoffes (Ion, Molekül) an einer Phasengrenzfläche, so dass ein Konzentrationsgefälle entsteht. Man unterscheidet hierbei zwischen der Anlagerung /26/ durch physikalische und chemische Kräfte (Abbildung 52). Die Physisorption beruht auf Van der Waals Wechselwirkungen zwischen Sorbens (Feststoff) und Sorbat (betrachtetes Element bzw. Molekül). Diese Wechselwirkungen sind schwach, wirken aber über relativ große Entfernungen. Es können sich mehrere reversibel sorbierte Schichten ausbilden. Hervorzuheben ist, dass sich bei der Physisorption immer Wassermoleküle zwischen dem Sorbens und dem Sorbat befinden. Bei der Chemisorption hingegen werden die Teilchen oft ionisch oder kovalent an die Oberfläche gebunden. Es kommt zu einem direkten Kontakt zwischen Sorbens und Sorbat, d.h. es befinden sich keine Wassermoleküle dazwischen. Die Energie, die pro sorbiertes Molekül frei wird, ist um ein vielfaches größer als bei der Physisorption. Die chemische Sorption kann unterteilt werden in Oberflächenkomplexierung und Ionenaustausch.

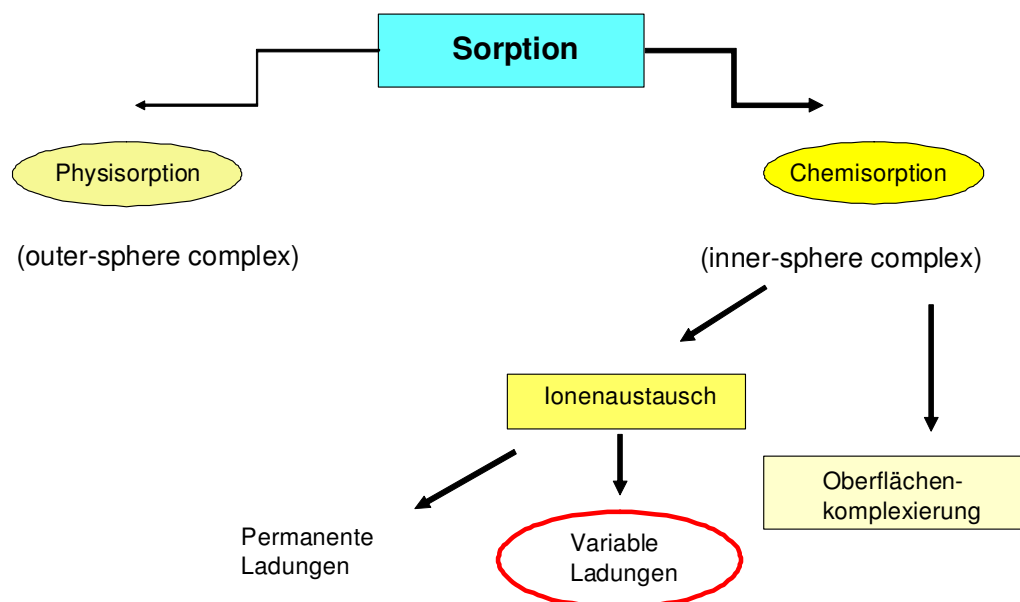


Abbildung 51: Schematische Übersicht über die Sorptionsprozesse

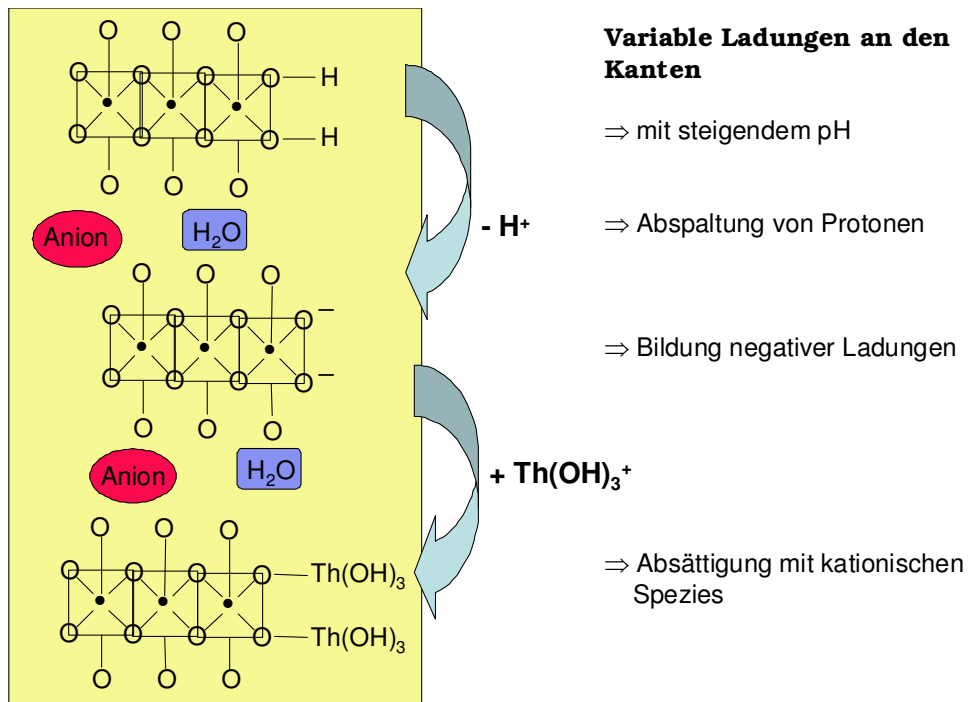


Abbildung 52: Ionenaustausch an den variablen Ladungsstellen

Beim Ionenaustausch kann zwischen permanenter Ladung, hervorgerufen durch den isomorphen Einsatz höherwertiger oder niederwertiger Kationen in den Schichten, und der variablen Ladung unterschieden werden. Die variable Ladung ist von dem pH-Wert und von der Ionenstärke der umgebenden Lösung abhängig, denn die für die Sorption zur Verfügung stehenden funktionellen Gruppen (z.B. AlOH , MgOH , Al(OH)_2 , FeOH , Fe(OH)_2) spalten beispielsweise bei steigenden pH-Werten Protonen ab, und diese Stellen können dann durch die in der Lösung befindlichen Kationen abgesättigt werden (Abbildung 53).

Oberflächenkomplexierungen finden bevorzugt mit Metallhydroxid-Komplexen statt. Dieser Metallkomplex kann nun mit der Feststoffmatrix eine Wechselwirkung eingehen, ohne dass der eigentliche Metallkomplex verändert wird. Die vorliegenden Bindungsverhältnisse sind schwach und mit der physikalischen Sorption vergleichbar. Anders, wenn der Metallkomplex kovalente Bindungen zur Feststoffmatrix ausbildet, sodass an der Oberfläche der Feststoffmatrix ein neuer Komplex entsteht. Die so gebildeten Komplexe können mono-, di- tri- und sogar polynuklear sein.

In der vorliegenden Arbeit wurde die **Sorption** unterschiedlicher Spezies an den synthetisierten Mischkristall-LDH-Verbindungen als **Funktion der Zeit**, der **Sorbat-**

Konzentration, der **Sorbens-Konzentration**, der **Ionenstärke** und als Funktion des **pH-Wertes** untersucht.

Durch Ermittlung der Sorptionsgeschwindigkeit, also der Sorptionskinetik, wird unter den jeweiligen Versuchsbedingungen bestimmt, wann das Gleichgewicht erreicht wird. Unter dem Sorptionsgleichgewicht versteht man einen dynamischen Zustand, bei dem die gleiche Anzahl an Teilchen (der gleichen Spezies) sorbiert wie desorbiert werden. Somit besteht dieses dynamisches Gleichgewicht immer aus zwei konkurrierenden Prozessen, nämlich der Adsorption und der Desorption.

Isothermengleichungen beziehen sich immer auf ein Sorptionsgleichgewicht. Das Sorptionsgleichgewicht kann durch einen Verteilungskoeffizienten, den sogenannten K_d -Wert beschrieben werden. Der Verteilungskoeffizient einer Isotherme ist definiert, als:

$$K_d = (C_o - C_e) / C_e \cdot V/m$$

C_o und C_e sind die gemessenen Konzentrationen (bzw. Aktivitäten) der jeweiligen Radionuklide in Lösung zu Beginn und im Gleichgewichtszustand der Sorption, V ist das Volumen der Lösung im Gleichgewichtszustand in cm^3 und m ist die Masse der Feststoffphase in g.

K_d -Werte geben im Gleichgewichtsfall die Verteilung einer betrachteten Spezies zwischen Lösung und Feststoff an.

Die in einigen Diagrammen angegebene prozentuale Sorption wurde wie folgt berechnet:

$$\text{Sorbiert \%} = 100 \cdot K_d / (K_d + (V/m))$$

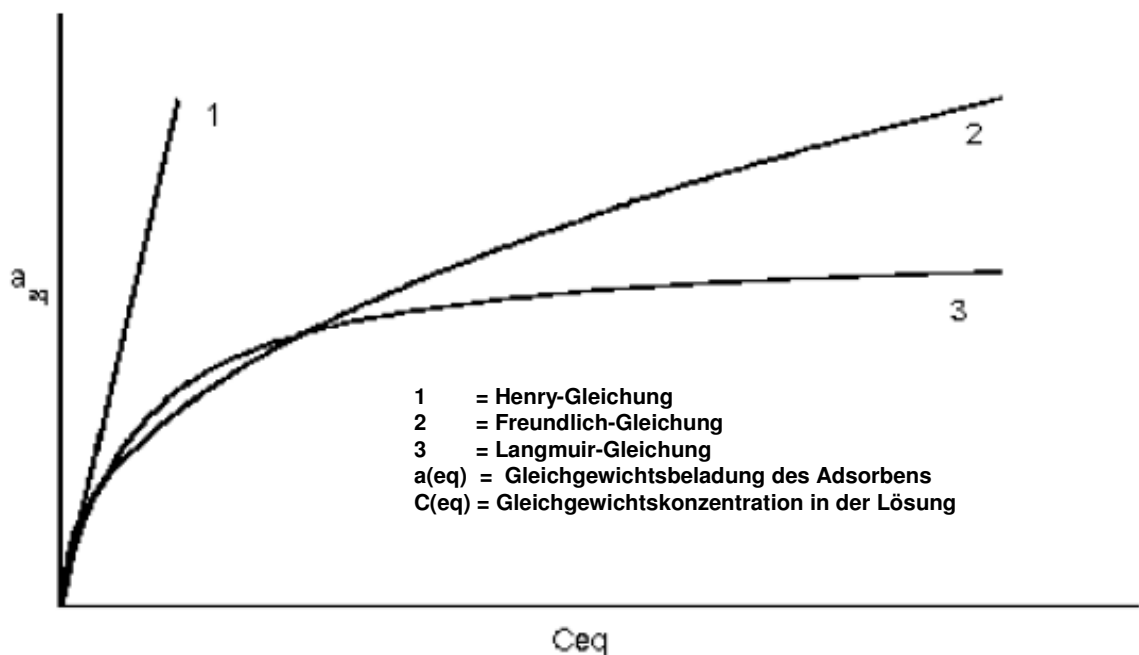


Abbildung 53: Schematische Darstellungen bekannter Isothermengleichungen

Um über eine Sorption detaillierte Aussagen machen zu können, wurden die experimentellen Daten, die für das Aufstellen einer Isotherme dienen, mit Funktionen gefittet, die entsprechende Sorptionsmodelle beschreiben [27]. Bekannt sind die Auswertung der Sorptionsdaten (Abbildung 54) nach Langmuir, Freundlich und Dubinin-Radushkevich (D-R).

Die **Langmuir-Funktion**, die für geringe Konzentrationen einen proportionalen Verlauf anzeigt, sich dann aber bei steigenden Konzentrationen asymptotisch einem Grenzwert nähert, welcher anzeigt, dass die Kapazität der Sorptionsplätze zur Ausbildung einer Monoschicht erschöpft ist, kann in folgender Form angegeben werden:

$$C_e/x_m^{-1} = 1/K \cdot V_m + C_e/V_m$$

mit

- C_e Konzentration der Radionuklidspesie in Lösung im Gleichgewicht
- x_m Konzentration der Radionuklidspesie adsorbiert pro Gramm Sorbens
- V_m Kapazität der Monoschicht
- K Bindungskonstante

Wird die Funktion aufgetragen, ergibt sich eine Gerade. Aus dem Achsenabschnitt und aus der Steigung lassen sich die Werte für V_m und K bestimmen. Erwähnenswert ist, dass bei der Langmuir-Funktion davon ausgegangen wird, dass alle Spezies mit der gleichen Sorptionsenthalpie gebunden werden.

Die **Freundlich-Funktion** berücksichtigt im Vergleich zur Langmuir-Funktion, dass die Sorptionsenthalpie der Spezies abhängig von der Belegung ist und logarithmisch mit der Belegung abnimmt. Die Freundlich-Funktion definiert sich wie folgt:

$$\log x/m = \log K + 1/n \log C_e$$

mit

x/m Konzentration der adsorbierten Radionuklidspecies pro Gramm Sorbens

C_e Konzentration der Radionuklidspecies in Lösung im Gleichgewicht

K und $1/n$ sind Konstanten

Aus der Steigung der entsprechenden Gerade kann folgendes quantitativ gesagt werden:

Steigung kleiner als 1: bei zunehmender Konzentration tritt eine Verknappung der Sorptionsstellen bis zur Sättigung der Feststoffmatrix ein, d.h. dann liegt ein Langmuir-Verhalten vor.

Steigung gleich 1: Affinität der Spezies zur Feststoffmatrix ist unabhängig von der Konzentration (keine Sättigung vorhanden!). Bei höheren Konzentrationen kann es zu Ausfällungen auf der Feststoffoberfläche kommen oder konzentrationsabhängig gibt es zwei unterschiedliche Bindungsstellen an der Feststoffmatrix.

Steigung größer 1: Sorption der Spezies an die Feststoffmatrix führt zu einer Veränderung der Oberfläche und damit wird eine verstärkte Sorption bedingt.

Die **Dubinin-Radushkevich Funktion (D-R)** beschreibt insbesondere Sorptionsprozesse an Substanzen, die mikroporös sind. Die Sorption wird hier als Funktion des Sorptionspotentials beschrieben. Dieses Sorptionspotential beruht

insbesondere auf der Kapillarwirkung des Sorbens. Die entsprechende Funktion kann wie folgt angegeben werden:

$$X = X_m \exp(-K\varepsilon^2) \quad \text{entspricht} \quad \ln X = \ln X_m - K\varepsilon^2$$

mit

X Konzentration der adsorbierten Radionuklidspesie pro Gramm des Sorbens

X_m Sorptionskapazität des Feststoffes in mol/g

ε Polanyi Potential = RT ln (1+1/C_e)

C_e Konzentration der Radionuklidspesie in Lösung im Gleichgewicht

R Gaskonstante

T Temperatur

K Konstante für die Adsorptionsenergie

Aus K lässt sich dann die Energie der Sorption berechnen. Es gilt die folgende Beziehung:

$$E = (-2K)^{-1/2}$$

wobei die Energie der Sorption definiert ist als Energieveränderung, wenn ein Mol eines Ions von der Lösung auf die Oberfläche eines Feststoffes transferiert.

4.3.2 Experimentelle Durchführung

Die statischen Sorptionsuntersuchungen wurden nach der sogenannten batch-Technik unter einer Inertgasatmosphäre (Argon) durchgeführt.

Alle verwendeten Lösungen wurden vor Verwendung mit dem Inertgas Argon gesättigt.

Als Versuchsgefäße wurden Glasröhrchen verwendet, an die ein Glashahn angebracht wurde, um für alle Arbeiten einen Argonzufluss zu gewährleisten. In allen Versuchsreihen wurden entsprechende Blindversuche mitgeführt um zu bestimmen, ob die betrachtete Radionuklidspesies beträchtliche Sorptionseffekte an der Gefäßwand besitzt. Diese Sorptionseffekte waren vernachlässigbar. Nach Beendigung eines Versuches wurden die Proben für die weitere Analytik über einen 450 nm Spritzenvorsatzfilter zur Abtrennung von Schwebeteilchen filtriert. Aliquote dieser Probenlösungen wurden zur Bestimmung von Aluminium verwendet. Aluminium in Lösung deutet auf das Auflösen der LDH Verbindung hin. In keiner Lösung wurde jedoch Aluminium detektiert. Ferner wurde nach Versuchsende der Feststoff mittels der Röntgendiffraktometrie untersucht. In allen untersuchten Proben blieben die eingesetzten LDH-Verbindungen stabil.

Für die **kinetischen Untersuchungen** wurden jeweils 10 mL der aquatischen Phase (Wasser, Tonporenwasser oder Salzlauge) mit 100 µL der jeweiligen Radionuklidlösung versetzt. Dann erfolgte die Zugabe von 0,1 g des jeweiligen LDH-Types. Die Glasröhrchen wurden verschlossen und gelegentlich geschüttelt. In unterschiedlichen Zeitabständen erfolgte die Beprobung. Hierzu wurden jeweils 2,5 mL der Lösung entnommen und über einen 450-nm-Spritzenvorsatzfilter filtriert. Der pH-Wert des jeweiligen Filtrates wurde festgehalten und dann wurden 0,5 mL mit 1,5 mL Wasser verdünnt und mit 18 mL Instagel-Plus versetzt. Dieser Cocktail wurde dann mit dem **LSC-Spektrometer (Liquid Scintillation Counting)** gemessen.

Zur **Aufstellung der Isothermen** wurden die Konzentrationen der jeweiligen Radionuklidspezies variiert.

Wiederum wurden 10 mL der jeweiligen aquatischen Phase vorgelegt und dann erfolgte die Zugabe der Standardlösung. Zu dieser Lösung wurde dann 0,1 g des jeweiligen LDH-Types zugegeben. Die Proben wurden gelegentlich geschüttelt und die Beprobung erfolgte in der Regel nach 48 Stunden. Nach dieser Zeit wurde der Gleichgewichtszustand erreicht. 2,5 mL der Probenlösung wurden filtriert (450 nm Filter). Der pH-Wert des Filtrates wurde bestimmt und 1 mL des Filtrates wurde zur beta-spektrometrischen Messung verwendet.

Untersuchungen zur **Abhängigkeit der Sorption von dem pH-Wert** wurden wie folgt durchgeführt: 10 mL der entsprechenden aquatischen Phase wurden vorgelegt und mit 100 µL der jeweiligen Radionuklidlösung versetzt. Alsdann wurden die gewünschten pH-Werte eingestellt und dann erfolgte die Zugabe von 0,1 g des LDH-Types. Nach 48 Stunden wurden die Versuche beendet. Jeweils 2,5 mL wurden filtriert (450-nm-Filter). Der pH-Wert des Filtrates wurde gemessen und 1 mL des Filtrates wurde beta-spektrometrisch analysiert.

Untersuchungen zur **Abhängigkeit der Sorption von der Feststoffmenge** wurden wie folgt durchgeführt: Im Vergleich zu dem gewählten Feststoff/Volumen-Verhältnis von 10g/L wurden zusätzlich Suspensionen mit einem Feststoff/Volumen-Verhältnis von 0,1 g/L hergestellt.

Zu jeweils 10 mL dieser Suspension wurde dann die entsprechende Radionuklidlösung zugesetzt und wie bereits beschrieben, wurden dann kinetische Versuchsserien durchgeführt. Die Aufnahme der Isothermen erfolgte durch Variation der zugegebenen Radionuklidkonzentration zu jeweils 10 mL der vorgelegten Suspension. Die Abhängigkeit der Sorption von dem pH-Wert wurde durch das Einstellen der Suspension auf unterschiedliche pH-Bereiche und dann durch Zugabe der jeweiligen Radionuklidlösung erreicht. Eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Sorbate (Radionuklidspezies) und der verwendeten Sorbentien (unterschiedliche LDH-Typen) in unterschiedlichen Wässern ist in Abbildung 55 angegeben.

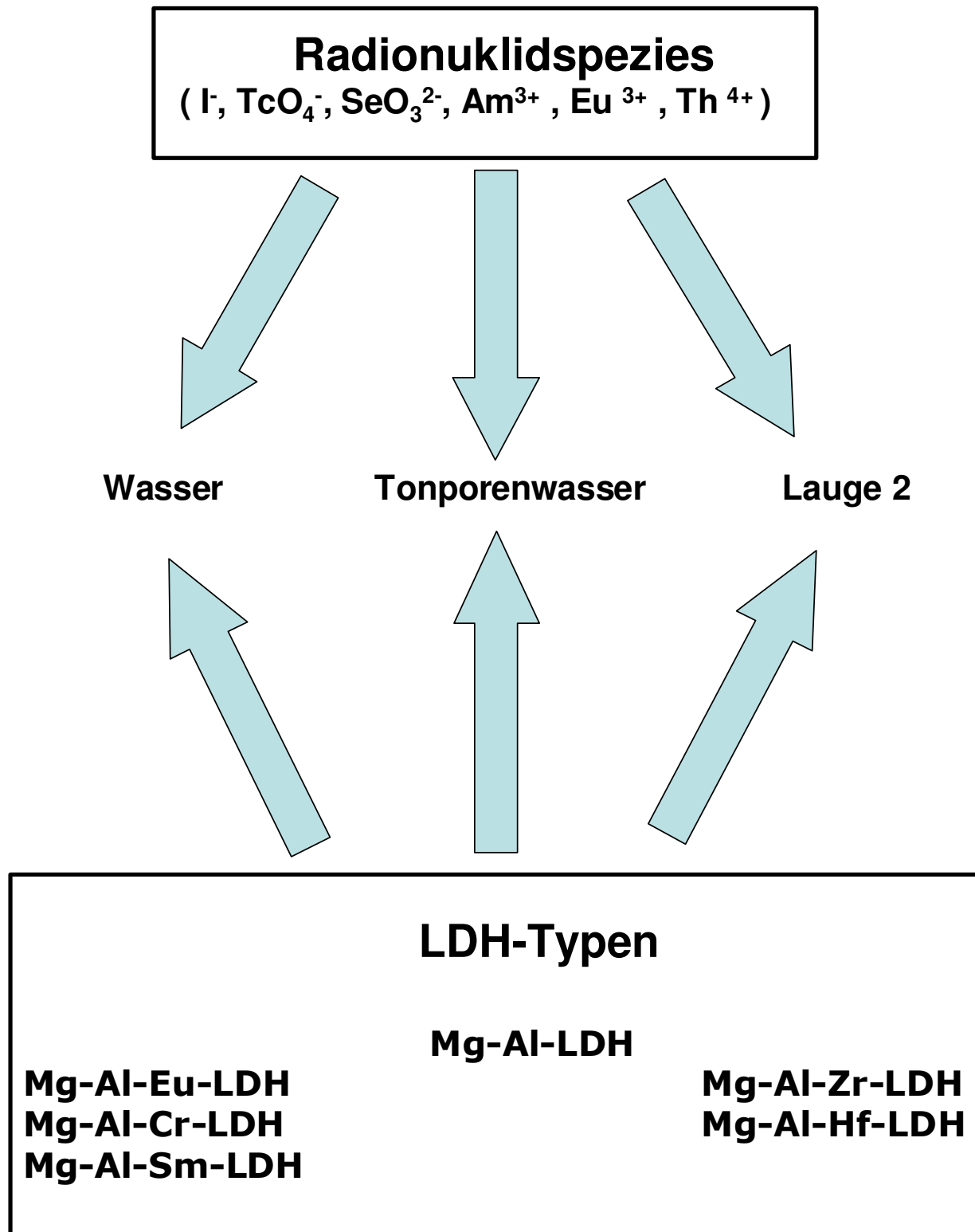


Abbildung 54: Übersicht über die durchgeführten Sorptionsversuche

Aquatische Phasen

Die Untersuchungen konzentrierten sich auf drei unterschiedliche wässrige Phasen. „Reines Wasser“ wurde eingesetzt, da in diesem Medium keine Konkurrenzionen vorhanden sind. Das Tonporenwasser (Typ: Opalinustonwasser, Typ A1, siehe Anhang) hat eine Ionenstärke von 0,878 M und einen pH-Wert von 7,6. In diesem Wasser sind drei unterschiedliche Anionen und fünf unterschiedliche Kationen vorhanden. Die verwendete Salzlauge (Lauge 2, siehe Anhang) hat eine Ionenstärke von 5,43 M und der bei Raumtemperatur gemessene pH-Wert beträgt 4,5. Pro Liter ist die enorme Menge von 9,85 mol Chlorid-Ionen vorhanden. Neben den divalenten Magnesium- und Calciumionen sind noch die monovalenten Alkalimetallionen des Natriums und des Kaliums vorhanden. Die pH-Werte in der gesamten Arbeit, die in Lauge 2 gemessen wurden, wurden nicht korrigiert. Aufgrund des Liquid Junction Potential müsste für Lauge 2 eine Korrektur durchgeführt werden [5]. Als Richtlinie kann festgehalten werden, dass die gemessenen pH-Werte in Lauge 2 um mindestens zwei Einheiten erhöht werden, damit ein Vergleich mit den pH-Werten in Wasser bzw. Tonporenwasser zulässig ist.

Radionuklide

Für die Sorptionsuntersuchungen wurden sowohl anionische als auch kationische Radionuklidspezies eingesetzt. Im Hinblick auf eine Endlagerung wird davon ausgegangen, dass insbesondere die als Spaltprodukte entstehenden sehr langlebigen Isotope der Elemente Selen (Se-79), Iod (I-129) und Technetium (Tc-99) eine wichtige Rolle einnehmen werden. Es wird erwartet, dass unter reduzierenden Bedingungen (aufgrund der stattfindenden Korrosion) im Endlager Iod in chemischer Form als einwertig geladenes Anion (Iodid) vorliegen wird und eine hohe Mobilität besitzt. Eine hohe Mobilität werden auch die Anionen der Elemente Technetium (in Form von Pertechnetat) und Selen, in anionischer Form als divalentes Anion (Selenid, Selenit, Selenat) besitzen.

Um das Verhalten der Lanthaniden, die vorzugsweise trivalent vorliegen, zu verifizieren, wurde das Sorptionsverhalten von Europium untersucht. Mit identisch durchgeführten Sorptionsuntersuchungen, in denen Americium eingesetzt wurde, sollte dann die Analogie der trivalenten Actinidelemente zu den Lanthaniden aufgezeigt werden. Neben den trivalenten Radionukliden wurden auch Sorptionsuntersuchungen mit Thorium, welches vorzugsweise in tetravalenter Form vorliegt, durchgeführt.

Unter endlagerrelevanten Bedingungen kann davon ausgegangen werden, dass die höherwertigen Radionuklide unter den reduzierenden Bedingungen bevorzugt tri- und tetravalente Oxidationsstufen ausbilden werden.

Folgende zertifizierte Radionuklidstandardlösungen wurden verwendet (Tabelle 24 und 25):

Tabelle 24: Daten zu den anionischen Radionuklidspezies aus zertifizierten Lösungen

Radionuklid	in chemischer Form als	Volumen in mL	Aktivität in kBq	Referenzdatum
Se-75	H ₂ SeO ₃ in 0,1 M HCl	5	370	01. März 08
I-129	NaI in 0,1 M NaOH	5	374	01. Aug 07
Tc-99	NH ₄ TcO ₄ in H ₂ O	5	3700	01.März02

Tabelle 25: Daten zu den kationischen Radionuklidspezies aus zertifizierten Lösungen

Radionuklid	in chemischer Form als	Volumen in mL	Aktivität in kBq	Referenzdatum
Am-241	AmCl ₃ in 1 M HCl	5	432	01. Jan 04
Eu-152	EuCl ₃ in 0,1 HNO ₃	5	3710	1. Aug 07
Th-230	Th(NO ₃) ₄ in 0,1 M HNO ₃	5	382	1. Aug 07

Aus diesen zertifizierten Lösungen wurden durch Verdünnungen die entsprechenden „Stocklösungen“ bereitet.

In den kinetischen Untersuchungen sowie in den Versuchen unter Variation des pH-Wertes wurden folgende Konzentrationen der entsprechenden Radionuklide eingesetzt: 1,34E-09 mol/L für Am, 2,57E-10 mol/L für Eu, 1,95E-07 mol/L für Th, 4,49E-09 mol/L für I, 5,89E-07 mol/L für Tc, und 3,96E-13 mol/L für Se.

Zur Aufstellen der Isothermen wurde in den folgenden Konzentrationsbereichen der entsprechenden Radionuklide gearbeitet: 1,35E-10 bis 6,44E-09 mol/L für Am; 2,6E-11 mol/L bis 1,24E-09 mol/L für Eu, 1,95E-08 mol/L bis 9,77E-07 mol/L für Th, 4,53E-10 bis 3,74E-08 mol/L für I, 5,94E-08 bis 2,83E-06 mol/L für Tc und 4,0E-14 bis 1,90E-12 mol/L für Se.

Festphasen

Als Feststoffphasen wurden sowohl der Mg-Al-Cl-LDH als auch die synthetisierten Mischkristall-LDH-Verbindungen eingesetzt.

4.3.3 Ergebnisse für die Sorption der anionischer Radionuklidspezies

Sorptionsuntersuchungen mit Iodid

Die zeitliche Abhängigkeit der Sorption für Iodid an den unterschiedlichsten LDHs (Konzentration der LDHs: 10 g/L) wurde in Wasser, in Tonporenwasser und in Lauge 2 untersucht. Nur in Wasser konnte eine Sorption von Iodid beobachtet werden [28]. Dabei konnte deutlich der Einfluss der eingebauten Elemente festgestellt werden. Im Vergleich zum Mg-Al-LDH konnten die Mischkristallverbindungen höhere Konzentrationen an Iodid aufnehmen. Allerdings waren bis zum Erreichen des Sorptionsgleichgewichtes im Durchschnitt 80 Stunden notwendig (Abbildung 56).

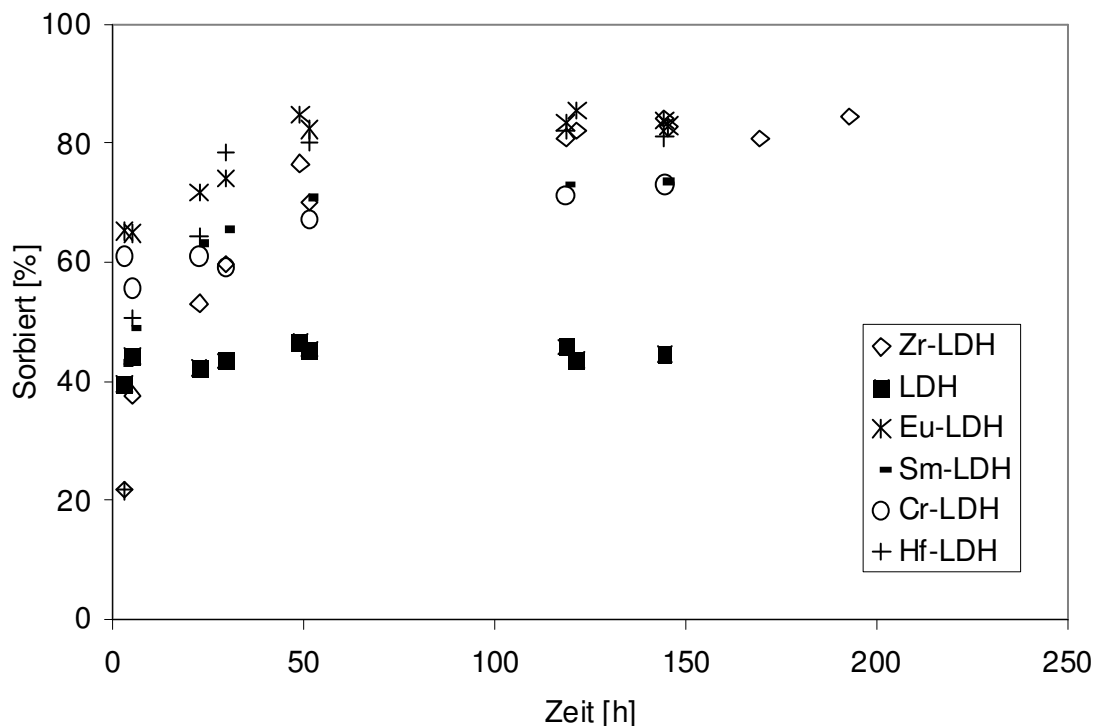


Abbildung 55: Zeitliches Sorptionsverhalten von Iodid an den LDHs in Wasser

Eine Erklärung, warum die Sorption von Iodid nur in Wasser beobachtet wurde, kann wie folgt angegeben werden. In Wasser sind keine Konkurrenz-Ionen vorhanden und Iodid ist in der Lage, partiell das sich in der Zwischenschicht befindliche Chlorid auszutauschen. In Tonporenwasser ist Chlorid als Konkurrenzanion vorhanden. Der molare Überschuss beträgt hier bereits ca. 5×10^7 . Betrachtet man Lauge 2, so liegt Chlorid hier in einem enormen molaren Überschuss von ca. 2×10^9 vor. Dieser enorme molare Überschuss allein verhindert, dass das monovalente Iodid gegenüber dem monovalenten Chlorid zum

Zuge kommt. Allgemein können Ionen, die in einer höheren Valenz vorliegen, Ionen, die in einer geringeren Valenz vorliegen, zügig austauschen. Bereits J. Das /29/ hat aber gezeigt, dass das Vorhandensein von Konkurrenz-Ionen auch hier einen negativen Einfluss auf die Sorption hat. Er beobachtete, dass die Sorption des trivalenten Phosphations sich um 50 % verringerte, wenn eine äquivalente Menge an Chlorid vorhanden war.

Im untersuchten pH-Bereich von 3,5 bis 8 konnte keine Abhängigkeit der Sorption von dem jeweiligen pH-Wert detektiert werden. Bei diesen Untersuchungen (die verwendete Konzentration der LDHs lag bei 10 g/L) zeigte sich allerdings die Fähigkeit (siehe Abbildung 57) aller eingesetzten LDHs, die eingestellten pH-Bereiche zu puffern. Die Pufferung der LDHs ist darauf zurückzuführen, dass die oberflächennahen Hydroxylgruppen gewisse Mengen an Protonen binden bzw. gewisse Mengen an Hydroxylionen durch Abspaltungen von Protonen neutralisieren können.

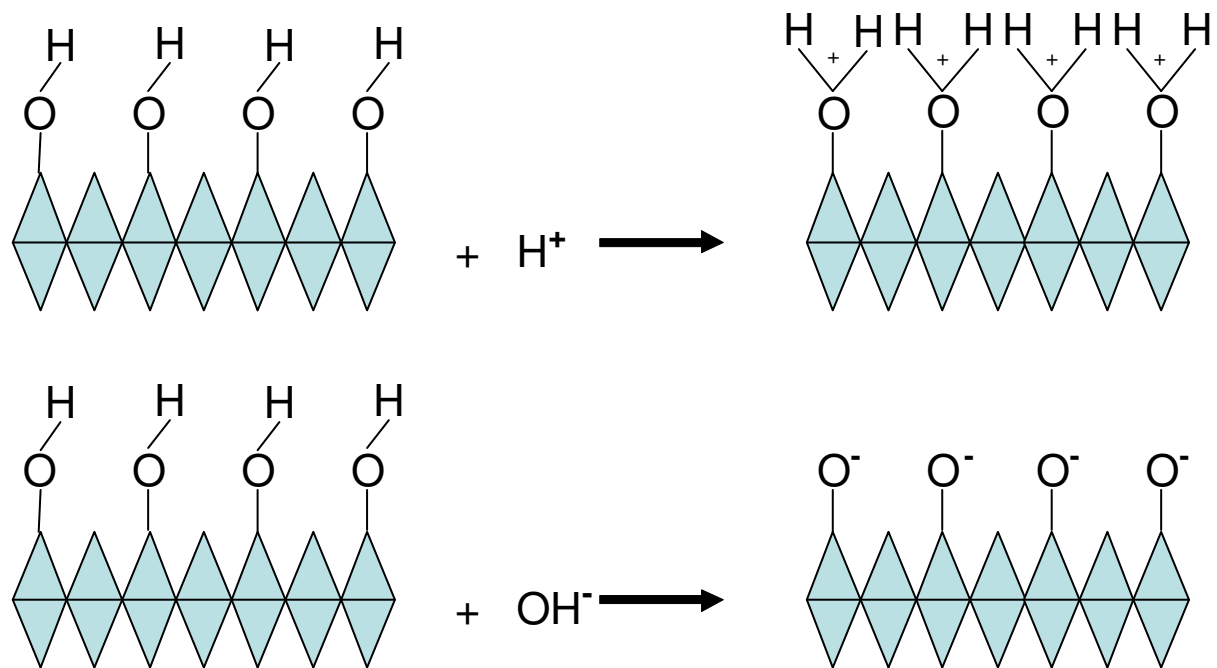


Abbildung 56: Schematische Pufferwirkung der LDHs bei Zugabe von Säure bzw. Base

Im Gleichgewicht lagen die pH-Werte bei $7,5 \pm 0,5$.

Exemplarisch ist in Abbildung 58 die Pufferkapazität des Zr-LDHs in Wasser angegeben.

Die Frage nach der Art der Bindungsmechanismen, die zwischen Iodid und dem jeweiligen LDH vorliegen, kann anhand des Verlaufes der Isothermen beantwortet werden. Experimentell wird dabei mit unterschiedlichen Konzentrationen des Sorbats gearbeitet und alle anderen Parameter werden konstant gehalten.

Isothermengleichungen beziehen sich immer auf ein Sorptionsgleichgewicht und geben das Verhältnis zwischen Beladung des Sorbens durch die betrachteten Spezies und der

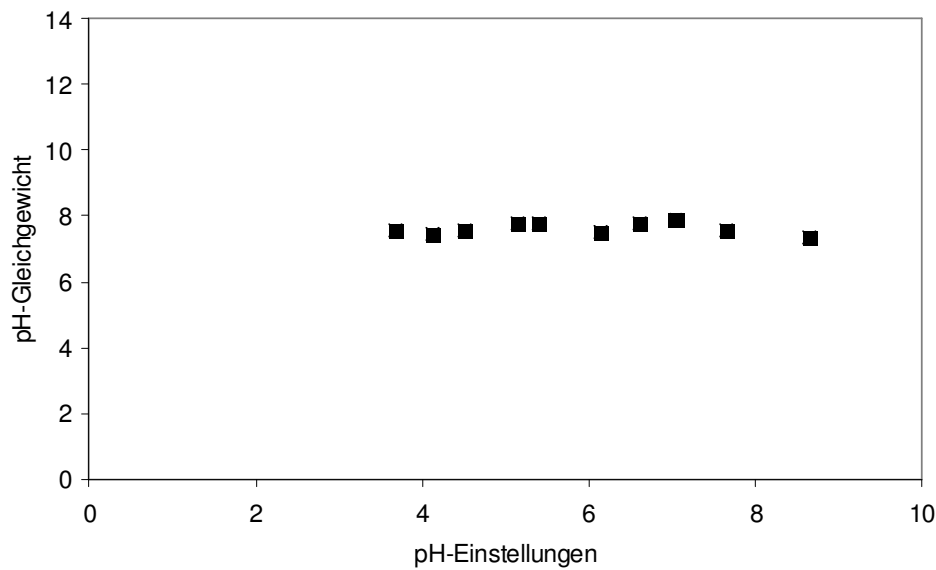


Abbildung 57: Pufferkapazität des Zr-LDHs in Wasser

Konzentration der betrachteten Spezies in der Lösung an. Es gibt eine große Anzahl an Isothermengleichungen und es muss überprüft werden, welche dieser mathematischen Funktionen mit den aufgenommenen Daten übereinstimmt.

In Abbildung 59 ist eine Isotherme für die Sorption von Iodid an dem Cr-LDH angegeben, welcher mit einer Konzentration von 10 g/L eingesetzt wurde. Der proportionale Verlauf ist deutlich zu erkennen.

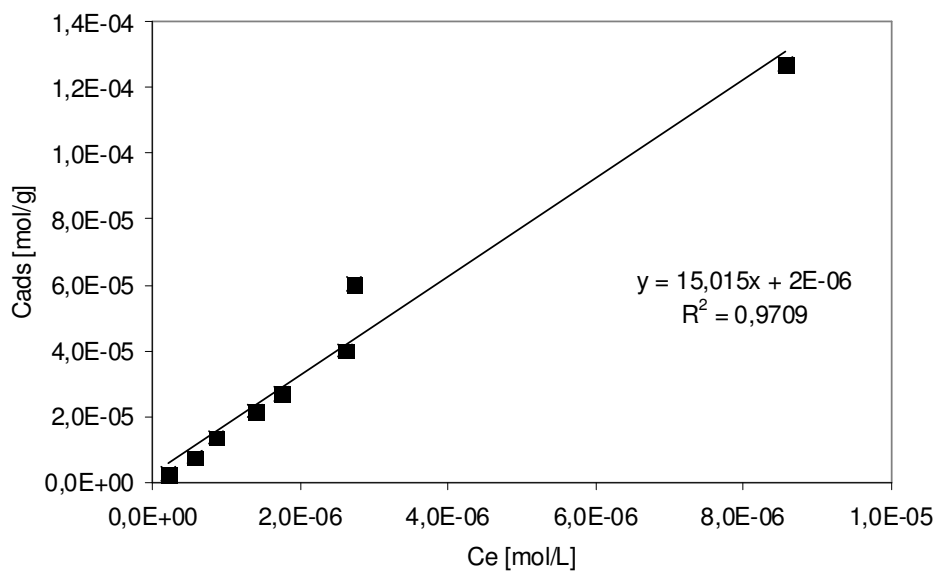


Abbildung 58: Isotherme für die Sorption von Iodid an dem Cr-LDH in Wasser

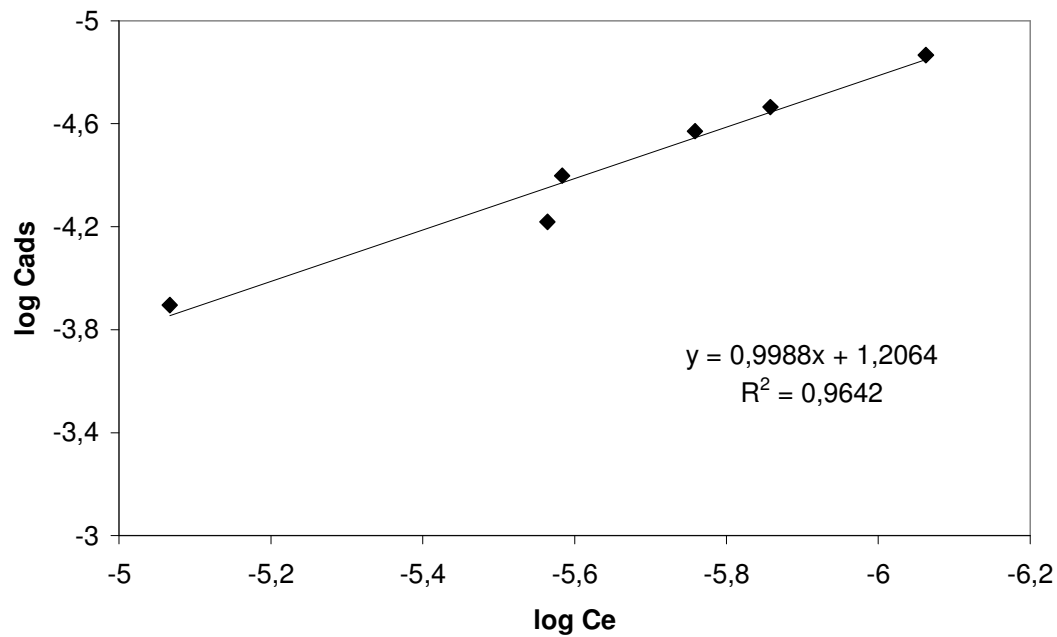


Abbildung 59: Freundlich Plot für die Sorption von Iodid an dem Cr-LDH in Wasser

Die experimentellen Daten wurden mit der Freundlich Funktion ausgewertet (Abbildung 60). Das Steigungsmaß von 1 zeigt die Affinität der Spezies zur Feststoffmatrix und dass im untersuchten Konzentrationsbereich noch keine Sättigung vorliegt.

Des Weiteren wurden die experimentellen Daten mit der Dubinin-Raduskevish Funktion ausgewertet. Der entsprechende DR-Plot ist in Abbildung 61 angegeben.

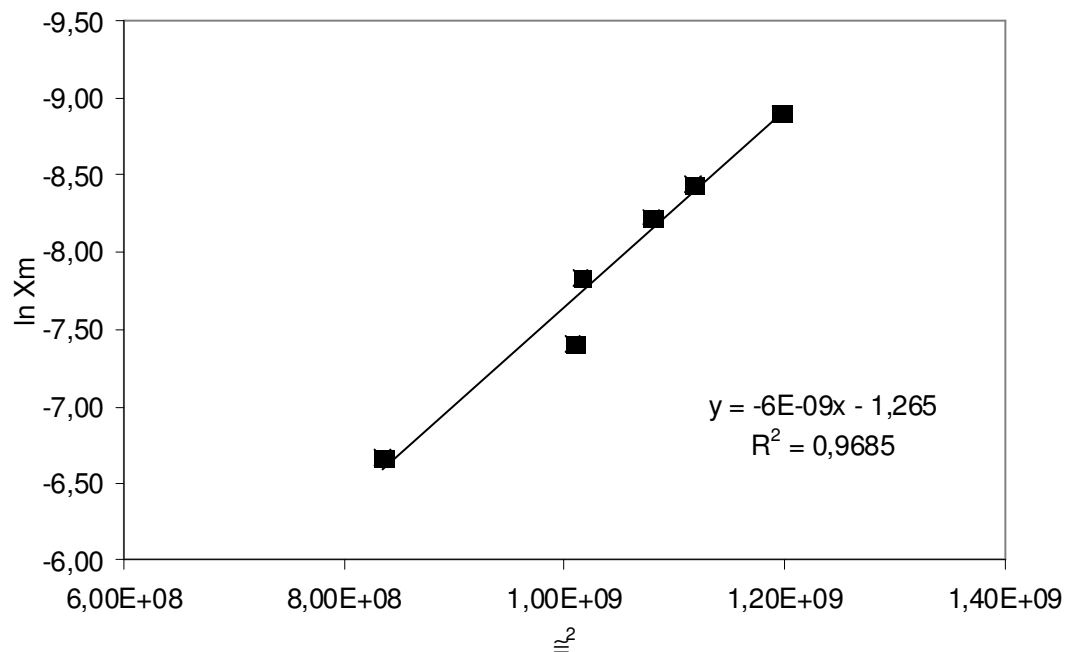


Abbildung 60: DR-Plot für die Sorption von Iodid an dem Zr-LDH in Wasser

Aus der Auswertung kann die freie Energie der Sorption berechnet werden. Es ergibt sich ein Wert von 9,1 kJ/Mol der im Bereich von Ionenaustauschprozessen liegt (Ein Energiebereich von 8-16 kJ/mol ist typisch für Ionenaustauschprozesse /30/).

Tabelle 26: Berechnete Daten aus der DR-Funktion für die Sorption von Iodid in Wasser

LDH-Typ	Energien in kJ/mol	Kapazität mol/g
LDH	7,9	8,23E-04
Eu-LDH	12,9	2,36E-02
Zr-LDH	10,1	7,50E-02
Sm-LDH	8,1	1,45E-02
Cr-LDH	9,1	2,80E-01
Hf-LDH	8,4	4,50E-01

In Tabelle 26 sind die für alle LDH-Typen berechneten Energien angegeben. Deutlich erkennbar ist, dass insbesondere die Kapazitäten und die Energien der Mischkristall-LDH-Verbindungen gegenüber dem „reinen“ Mg-Al-LDH erhöht sind. Der Einbau unterschiedlicher Elemente hat also sehr wohl einen Einfluss auf den Ionenaustausch und im Falle von Iodid kann die Rückhaltekapazität um 2 Größenordnungen gesteigert werden. Warum die eingebauten Elemente einen solchen Einfluss ausüben, kann aufgrund der im Vergleich zum Ionenradius von Aluminium-III größeren Ionenradien erklärt werden. Größere Ionenradien bedingen eine weiter reichende Bindungsbildung, da die Elektronenwolken polarisierbarer sind.

Identisch durchgeführte Sorptionsuntersuchungen mit einem um zwei Größenordnungen reduzierten Feststoff/Volumenverhältnis von 0,1 g/L zeigten, dass es unter diesen Bedingungen nicht zu einer Rückhaltung von Iodid kam.

Sorptionsuntersuchungen mit Pertechnetat

Das Verhalten des monovalenten Pertechnetat-Anions ist vergleichbar zum Verhalten von Iodid, denn auch Pertechnetat wird durch die LDHs nur in Wasser sorbtiv zurückgehalten. In Abbildung 62 ist das **zeitliche Sorptionsverhalten** von Pertechnetat an den unterschiedlichen LDH-Typen in Wasser dargestellt. Das Feststoff/Volumenverhältnis wurde auf 10 g/L eingestellt.

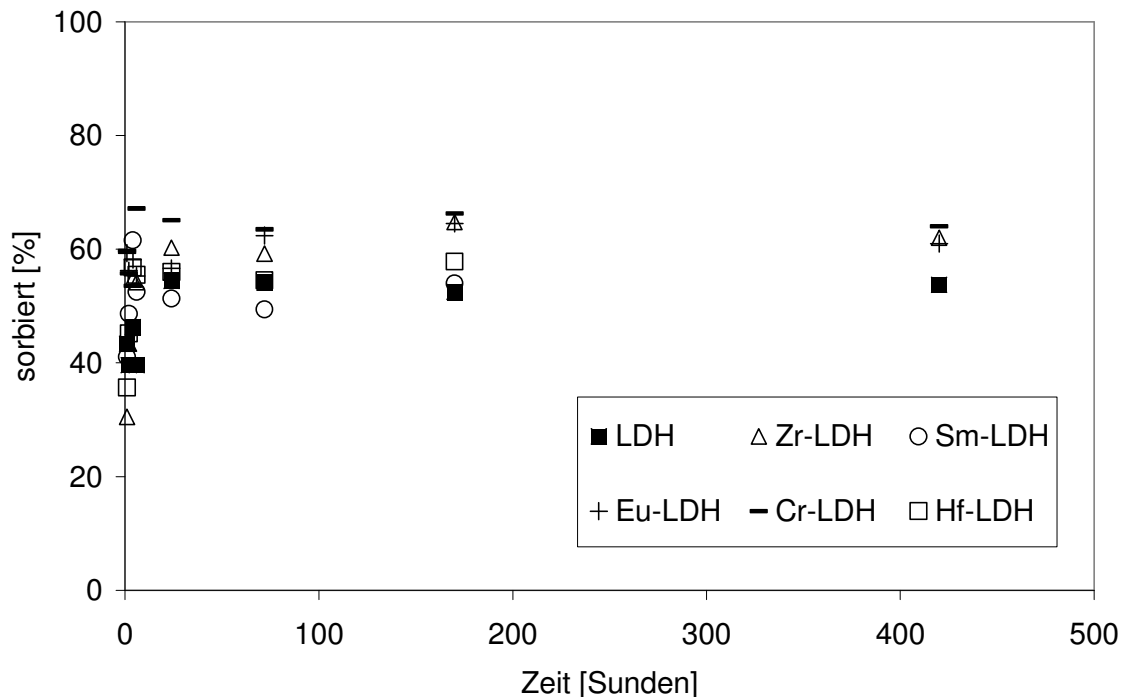


Abbildung 61: Zeitliches Verhalten der Sorption von Pertechnetat an unterschiedliche LDH-Typen in Wasser

Pertechnetat sorbiert an allen LDH-Typen ähnlich, d.h. die beobachteten Unterschiede bei der Sorption von Iodid an den LDHs spiegelt sich hier nicht wieder. Für Iodid war die Sorption an dem nicht modifizierten LDH um mindestens 20 bis maximal 40 % geringer als gegenüber den modifizierten LDH-Typen. Hingegen zeigt Pertechnetat ein gegenüber allen LDH-Typen vergleichbar konstantes Sorptionsverhalten. Dieses unterschiedliche Verhalten kann nicht durch die unterschiedlichen Ionenradien erklärt werden, denn diese sind für beide Anionen vergleichbar. Eine Erklärung könnte dadurch gegeben werden, dass Iodid ein weiches „Nukleophil“ ist, d.h. die Elektronenwolke lässt sich leicht polarisieren und steht zur Bindungsbildung zur Verfügung. Das Pertechnetat-Ion ist mit den vier Sauerstoffatomen ein hartes „Nukleophil“ und die Elektronenwolken lassen sich nicht polarisieren.

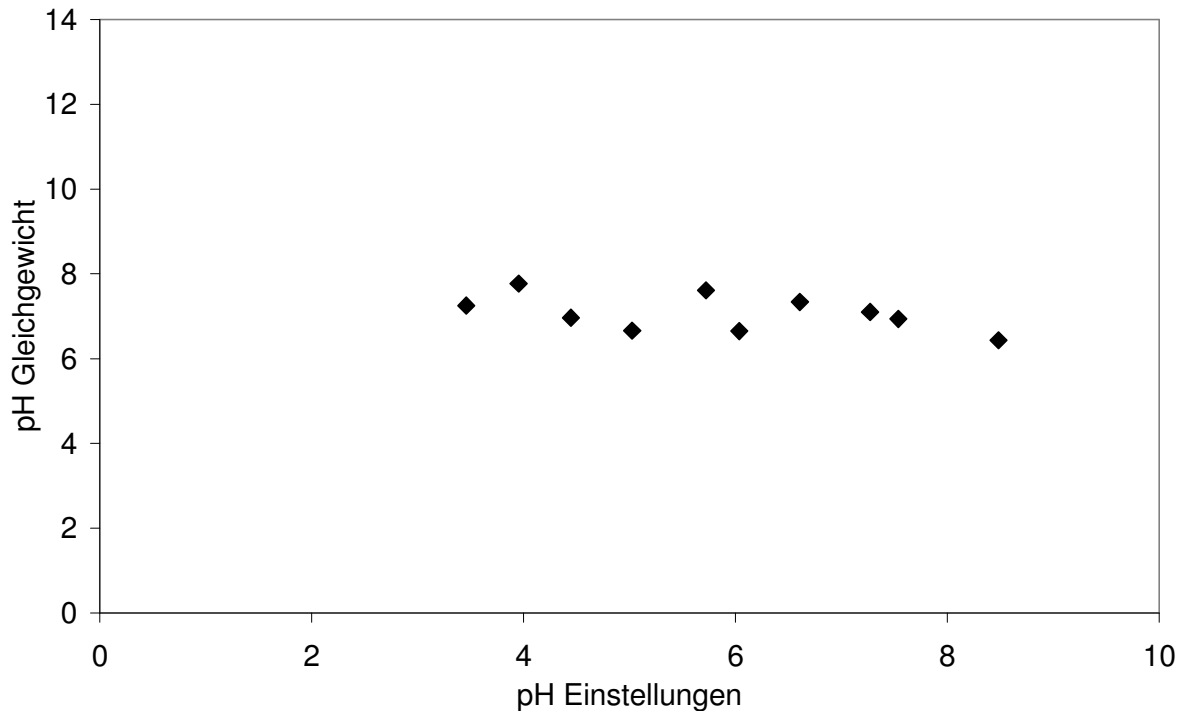


Abbildung 62: Pufferkapazität des Sm-LDHs in Wasser

Das sorptive Verhalten von Pertechnetat an den unterschiedlichsten LDH-Typen wurde zudem als **Funktion des pH-Wertes** untersucht. Hierzu wurden unterschiedliche pH-Werte eingestellt. Allen LDHs ist gemeinsam, dass diese Verbindungsklasse eine starke Pufferkapazität besitzt. Exemplarisch ist in Abbildung 63 die Pufferkapazität des Sm-LDH-Typs in Wasser dargestellt. Der eingestellte, über 5 pH-Skaleneinheiten umfassende pH-Bereich wurde dabei auf eine pH-Skaleneinheit gepuffert. Im Gleichgewichtszustand wurde ein pH Wert von 7 gemessen. Während dieser Versuche wurde das Sorptionsverhalten von Pertechnetat aufgrund dieser Pufferwirkung nicht beeinflusst.

Wird die **Konzentration des Pertechnetat-Ions** erhöht, so erhält man die in Abbildung 64 angegebene Isotherme. Der proportionale Verlauf ist deutlich erkennbar.

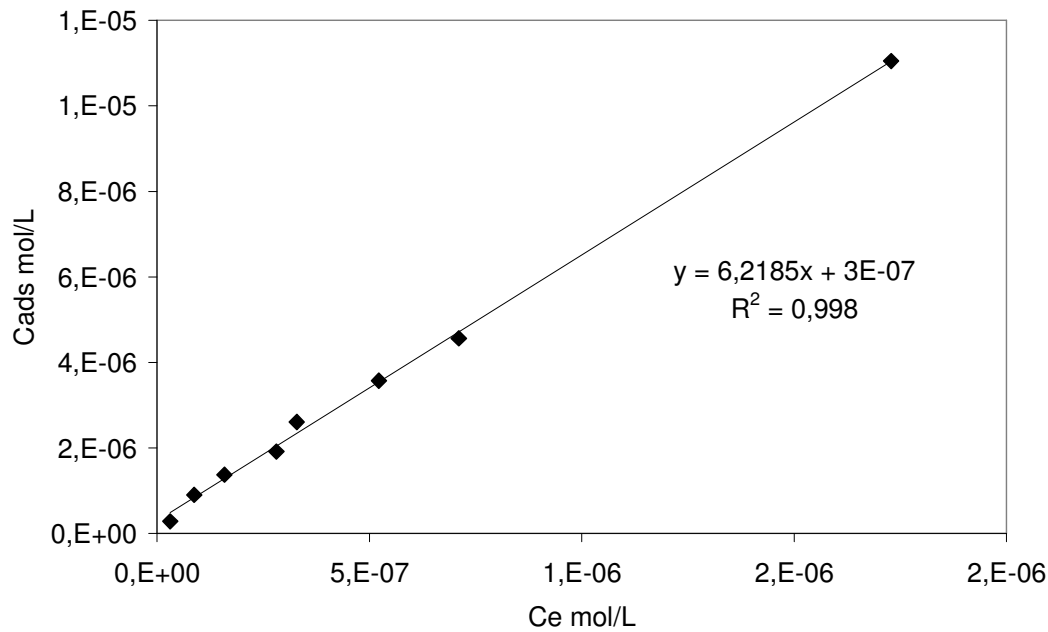


Abbildung 63: Isotherme für die Sorption von Pertechtetat an dem Sm-LDH in Wasser

Die experimentell ermittelten Daten wurden dann nach den Funktionen von Freundlich und Dubinin-Radushkevich ausgewertet. Die entsprechenden Plots sind in den Abbildungen 65 und 66 angegeben. In entsprechender Weise wurden die Daten der Sorption für die anderen LDH-Typen ausgewertet. Tabelle 27 zeigt eine Übersicht über die ermittelten Steigungsmaße, Sorptionsenergien und über die Sorptionskapazitäten der LDHs.

Tabelle 27: Daten für die Sorption von Pertechtetat in Wasser

	LDH-Typ	Steigungsmaß nach Freundlich	Energien in kJ/mol	Kapazität mol/g	
	LDH	0,94	11,8	5,25E-06	
	Eu-LDH	1	10,0	7,65E-03	
	Zr-LDH	0,94	10,0	3,05E-03	
	Sm-LDH	0,88	10,0	1,51E-03	
	Cr-LDH	0,98	11,8	9,22E-04	
	Hf-LDH	0,92	10,0	3,54E-03	

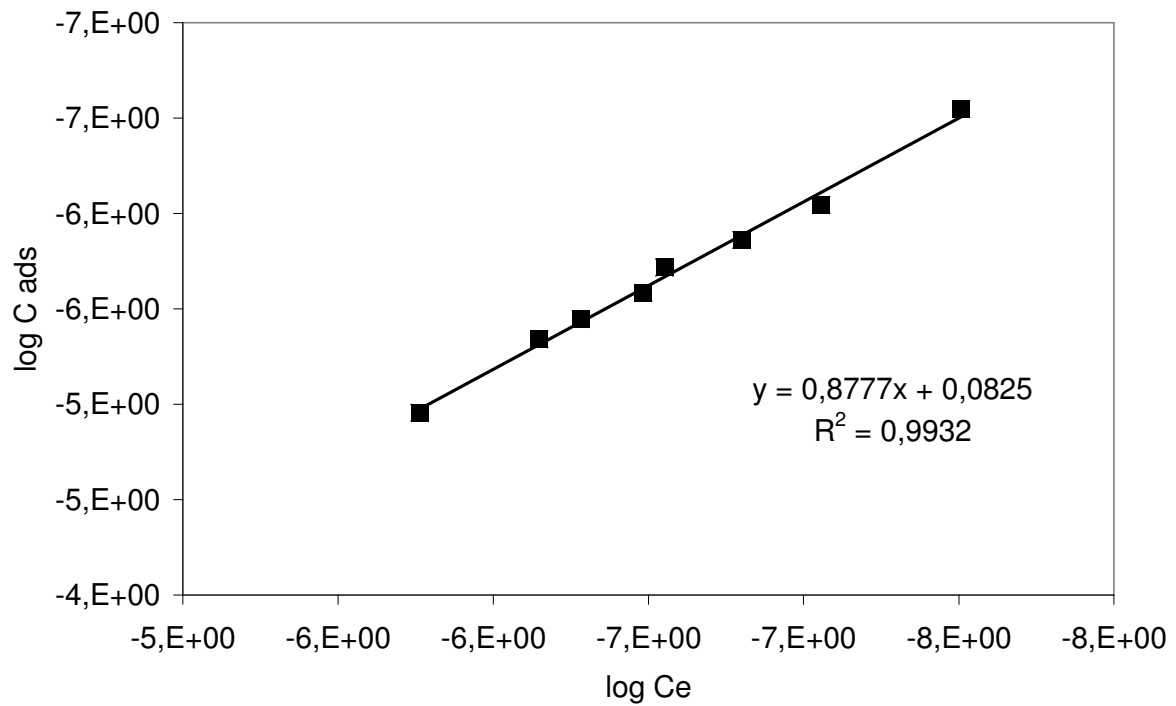


Abbildung 64: Freundlich-Plot für die Sorption von Pertechtetat an dem Sm-LDH in Wasser

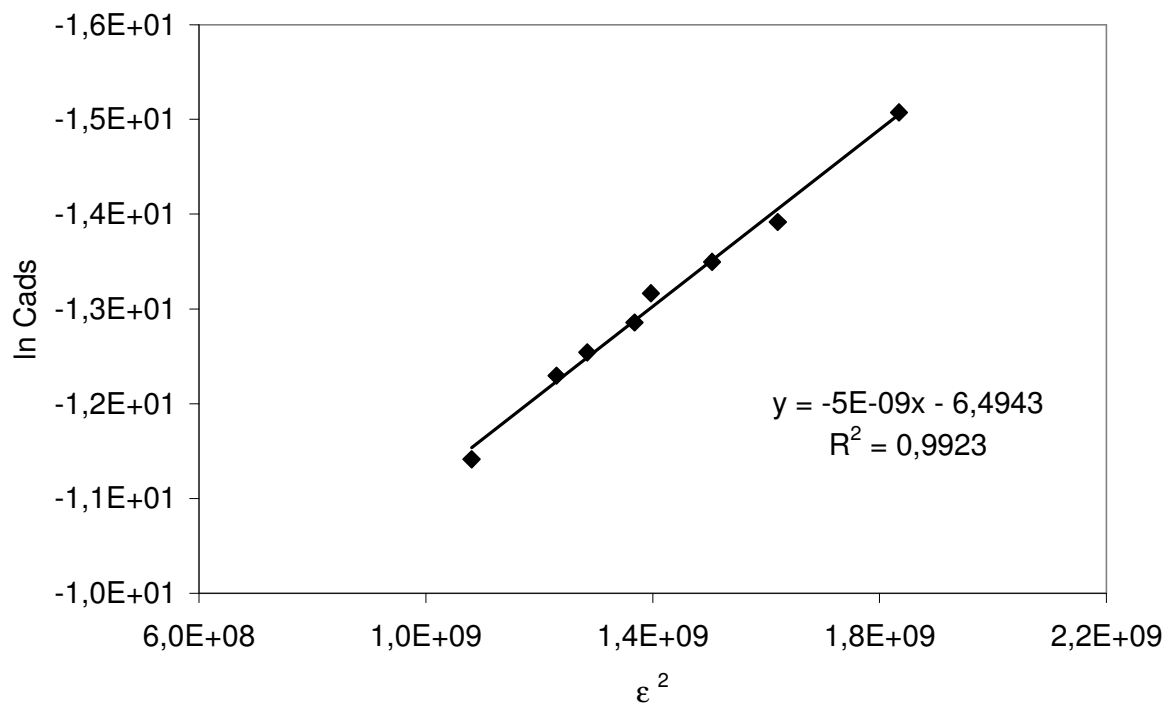


Abbildung 65: DR-Plot für die Sorption von Pertechtetat an dem Sm-LDH in Wasser

Aus den Freundlich-Plots ergeben sich für die Sorption von Pertechnetat in Wasser Steigungsmaße von ca. 1. Dies bedeutet, dass die Affinität der betrachteten Spezies zum Feststoff unabhängig von der Spezieskonzentration ist, d.h. unter diesen Bedingungen ist für die Sorption noch keine Sättigung erreicht. Für alle LDH-Typen liegt die berechnete Energie der Sorption im Bereich für Ionenaustauschprozesse. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass das Pertechnetat das in der Zwischenschicht befindliche Chlorid bis zu einem gewissen Grad austauschen kann. Des Weiteren zeigen diese Daten eindeutig, dass die höheren Kapazitäten für die Rückhaltung bei den „modifizierten LDHs liegen. Eine um bis zu zwei Größenordnungen höhere Rückhaltung wird erreicht, wenn bereits 10 mol Prozent des Aluminiums partiell durch andere Elemente ausgetauscht wird.

Sorptionsuntersuchungen mit Selenit

Im Vergleich zu Iodid und Pertechnetat stellt Selenit ein divalentes Ion da. Ionen mit höherer Valenz können leicht Ionen mit geringerer Valenz austauschen /31/. Aufgrund dessen sollte das Selenit in der Lage sein, das in der Zwischenschicht befindliche monovalente Chlorid auszutauschen. In der Abbildung 67 ist das zeitliche Sorptionsverhalten von Selenit in unterschiedlichen aquatischen Phasen an dem Mg-Al-LDH und an dem durch Chrom modifizierten LDH-Typ dargestellt.

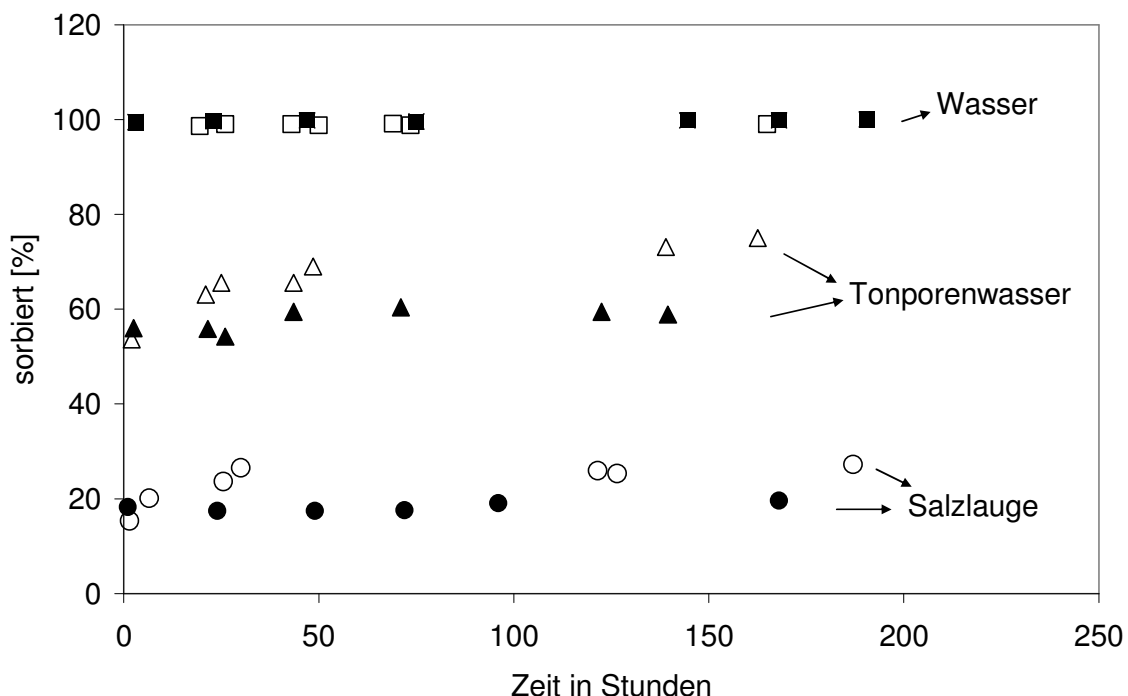


Abbildung 66: Sorptionsverhalten von Selenit in unterschiedlichen Medien an dem Mg-Al-LDH (volle Symbole) und an dem Mg-Al-Cr-LDH (leere Symbole)

Deutlich lässt sich erkennen, dass die Sorption von der Ionenstärke der umgebenen wässrigen Phase abhängig ist. Je höher die Ionenstärke, desto höher ist die Konzentration an entsprechenden Konkurrenzionen und desto geringer wird die Sorption. In Wasser liegen keine Konkurrenzionen vor und die Sorption von Selenit ($4,32 \times 10^{-15}$ mol) ist quantitativ. Im Vergleich zu der Selenitkonzentration liegt in der verwendeten MgCl_2 -reichen Salzlauge ein molarer Chloridionen-Überschuss von $1,5 \cdot 10^{+13}$ vor. Es ist erstaunlich, dass unter diesen Bedingungen Selenit überhaupt zurückgehalten wird.

Vergleicht man das zeitliche Sorptionsverhalten von Selenit an den unterschiedlichsten LDH Typen, so kann ein Einfluss der eingebauten Elemente festgestellt werden. Im Mittel wird in Tonporenwasser bis zu 15 % mehr Selenit sorbiert, in der Salzlauge kann maximal eine Steigerung von bis zu 10% festgestellt werden. In Abbildung 67 sind beispielhaft die Sorptionstendenzen von Selenit an dem Mg-Al-LDH und an dem mit Chrom modifizierten LDH Typ angegeben.

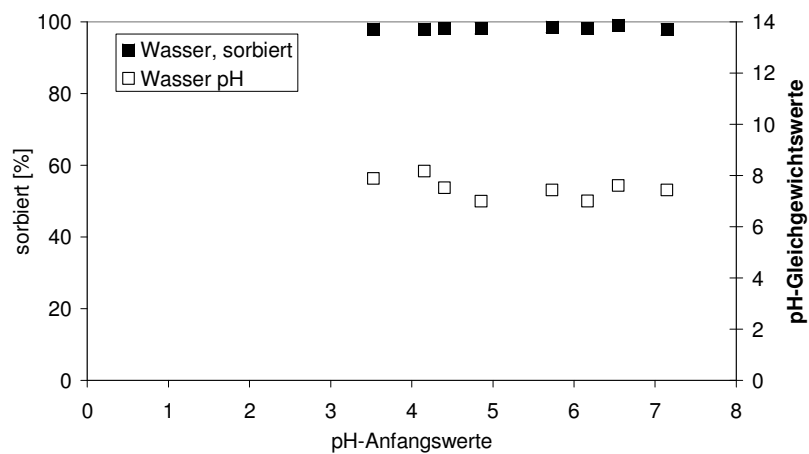
Bei diesen Untersuchungen pendelten sich im Gleichgewicht die pH-Werte in Wasser um 6, in Tonporenwasser um 6,7 und in Lauge 2 um 4,5 ein.

Das zeitliche Sorptionsverhalten von Selenit wurde auch mit einem variierten Feststoff/Volumenverhältnis von 0,1g/L anstelle von 10 g/L untersucht. Selenit sorbierte quantitativ nur in Wasser und nur an den modifizierten LDH-Typen, in denen die tetravalenten Elemente Zr und Hf eingebaut wurden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass durch den Einbau tetravalenter Elementspezies der Wert für die Anionenaustauschkapazität steigt. Tetravalente Kationen bringen im Vergleich zu trivalenten Ionen noch eine weitere positive Ladung mit in die Hauptschicht, die durch eine erhöhte Anzahl von Anionen in der Zwischenschicht kompensiert werden muss. Dadurch lässt sich erneut ableiten, dass ein Einbau von unterschiedlichen Elementspezies auch einen entscheidenden Effekt auf die Sorption ausüben kann.

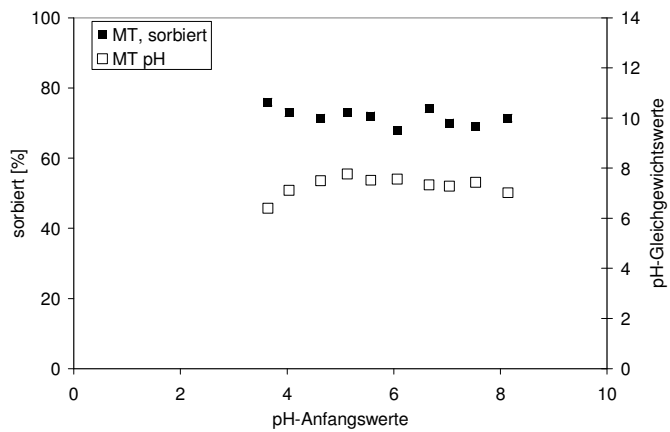
In nachfolgenden Untersuchungen wurde der Einfluss des pH-Wertes auf die Sorption untersucht. Dazu wurden in Wasser und in Tonporenwasser die anfänglichen pH-Werte in einem Bereich zwischen 3 und 8 variiert, in Salzlauge in einem Bereich zwischen 3 und 6 (bei höheren pH-Werte kommt es zur Ausfällung von Brucit).

In allen Lösungen zeigte sich, dass alle LDH-Typen eine starke Pufferwirkung besitzen. So wurde der pH-Bereich in Wasser und in Tonporenwasser von 5 Skaleneinheiten auf die Gleichgewichtswerte von 7,3 bzw. 6,8 gepuffert. In Salzlauge wurde der 3 Skaleneinheiten umfassende pH-Bereich auf den Gleichgewichtswert von 5,3 gepuffert. Aufgrund der Pufferung war die Sorption in allen untersuchten Systemen unabhängig von dem pH-Wert.

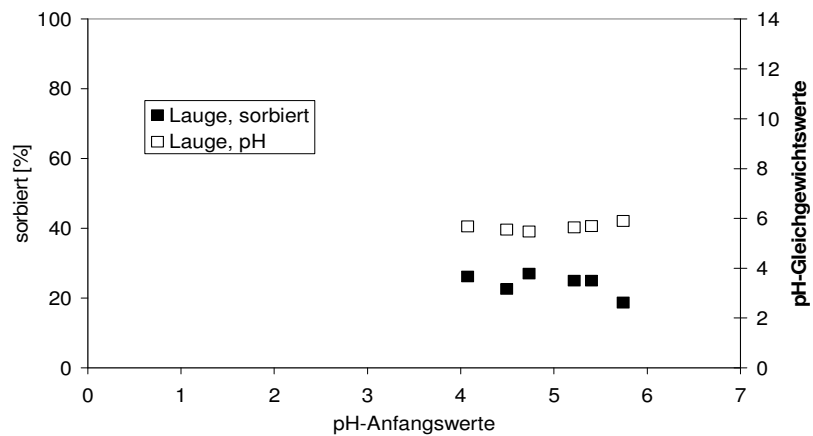
Exemplarisch ist in der Abbildung 68 die Pufferwirkung und die davon unabhängige Sorption von Selenit an dem Sm-LDH-Typ angegeben.



a.) in Wasser



b.) in Tonporenwasser



c.) in Salzlauge

Abbildung 67: Pufferwirkung des Sm-LDHs in den aquatischen Phasen

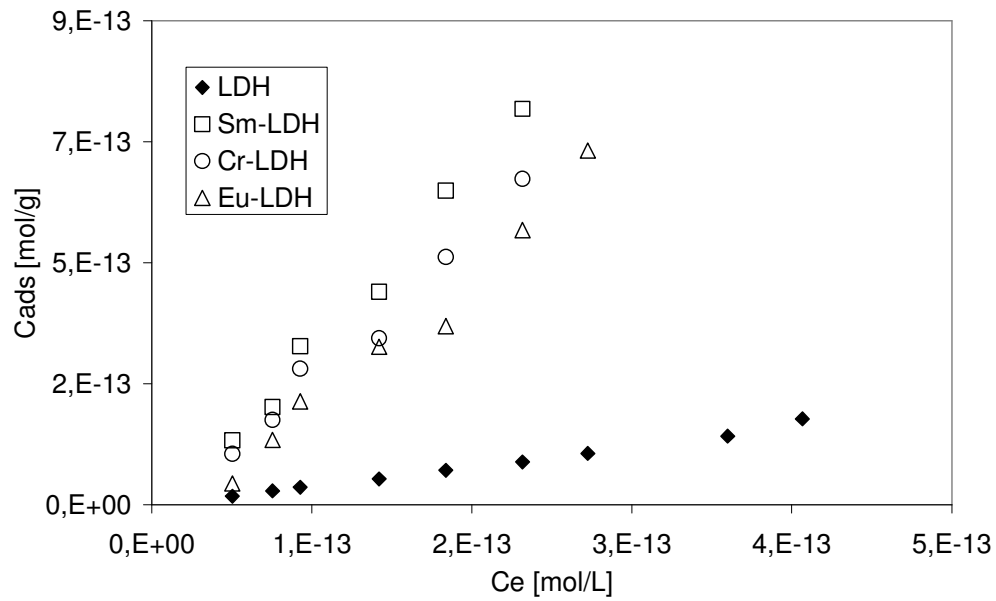


Abbildung 68: Sorptionsisothermen in Salzlauge für den LDH und die durch trivalente Elemente modifizierten LDH-Typen

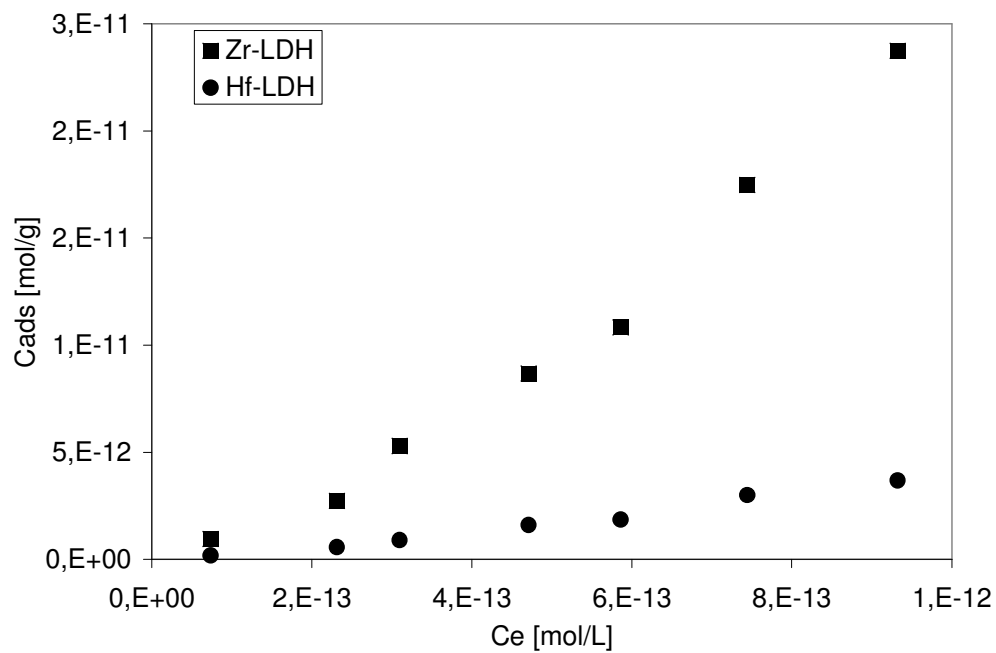


Abbildung 69: Sorptionsisothermen in Salzlauge für die mit den tetravalenten Elementen modifizierten LDH-Typen

Des Weiteren wurde die Sorption von Selenit auch als Funktion der Selenit-Konzentration untersucht.

In den Abbildungen 69 und 70 sind die Sorptionsisothermen für alle LDH-Typen in Salzlauge dargestellt. Deutlich erkennbar sind die proportionalen Verläufe. Zudem ist deutlich erkennbar, dass bei den mit trivalenten Elementen modifizierten LDH-Typen deutlich mehr Selenit sorbiert wird als im Vergleich zum ursprünglichen LDH-Typ. Eine weitere Steigerung zu den durch trivalente Elemente modifizierten LDH-Typen zeigen die durch tetravalente Elemente modifizierten LDH-Typen. Der positive Effekt der eingebauten Elementspezies auf die Sorption von Selenit, der bereits bei den kinetischen Untersuchungen gefunden wurde, kann durch diese Untersuchungen erneut aufgezeigt werden.

Identische Untersuchungen, die in Tonporenwasser durchgeführt wurden, zeigen vergleichbare Ergebnisse. Einziger Unterschied zu dem System in Salzlauge ist hier allerdings, dass bei entsprechender Selenitkonzentration um 50 % mehr sorbiert wurde. Diese Erhöhung kann durch die in Tonporenwasser geringe Konzentration an Konkurrenzen erklärt werden. Da in Wasser keine Konkurrenzen vorliegen, waren in diesem Medium erwartungsgemäß nur quantitative Sorptionen für alle LDH-Typen zu verzeichnen.

Tabelle 28: Berechnete Sorptionsenergien und Kapazitäten der LDH-Typen für die Sorption in Tonporenwasser und in Salzlauge

LDH-Typ	Medium	Energie in kJ/mol	Sorptionskapazität mol/g	Freundlich Steigungsmaß
LDH	Tonporenwasser	11,18	6,39E-04	0,9
LDH	Salzlauge	11,18	3,28E-07	1
Eu-LDH	Tonporenwasser	12,9	3,14E-04	1,2
Eu-LDH	Salzlauge	12,9	4,56E-04	1
Cr-LDH	Tonporenwasser	11,18	2,5E-03	1,2
Cr-LDH	Salzlauge	12,9	2,18E-06	1
Sm-LDH	Tonporenwasser	12,9	1,24E-04	1,1
Sm-LDH	Salzlauge	11,18	6,69E-04	1,2
Zr-LDH	Tonporenwasser	12,9	3,7E-03	1,1
Zr-LDH	Salzlauge	11,18	4,968E-04	1,2
Hf-LDH	Tonporenwasser	12,9	8,88E-05	1
Hf-LDH	Salzlauge	12,9	7,95E-06	0,9

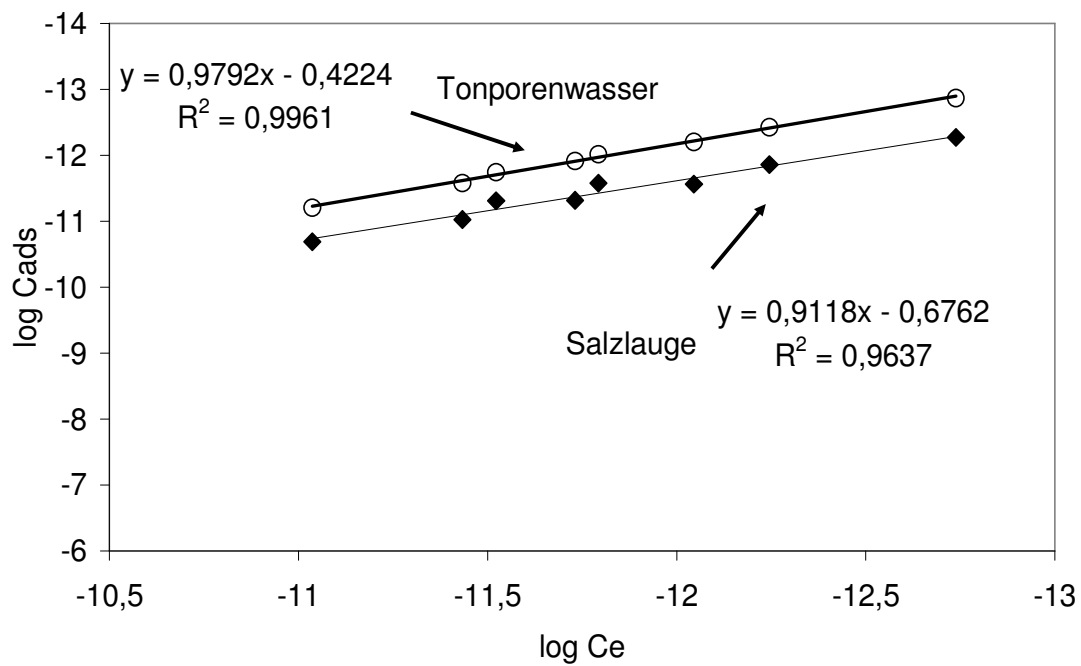


Abbildung 70: Freundlich Plots für die Sorption von Selenit an dem Hf-LDH

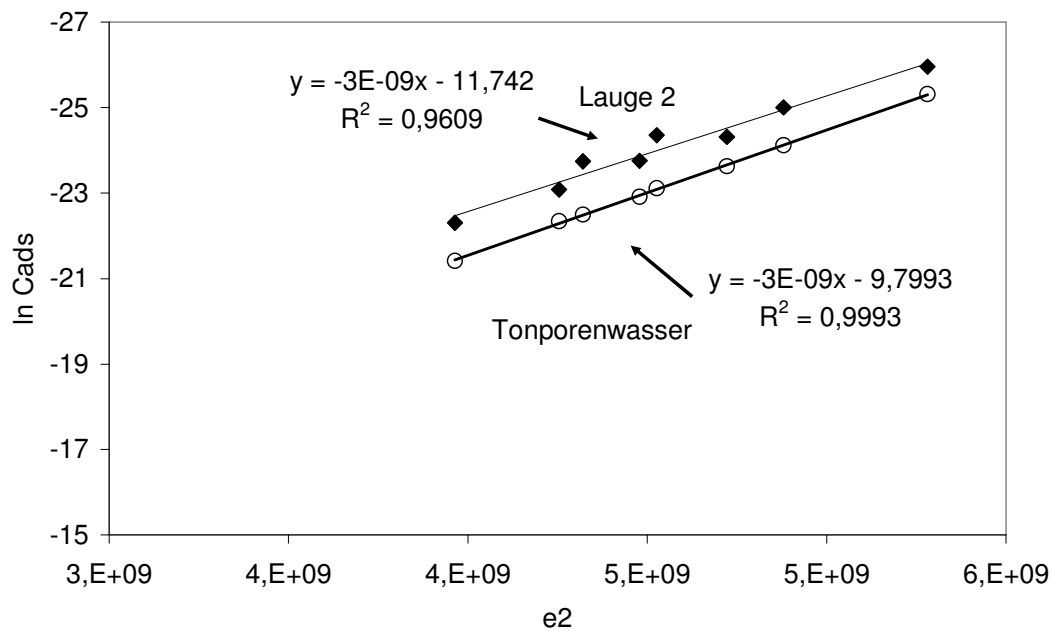


Abbildung 71: DR-Plots für die Sorption von Selenit an dem Hf-LDH

Die ermittelten experimentellen Daten in Tonporenwasser und in Salzlauge wurden mit der Freundlich-Funktion ausgewertet und für alle LDH-Typen wurden Steigungsmaße von $1 \pm 0,2$ bestimmt. Dies bedeutet, dass noch keine Sättigung vorliegt und die sorbierende Spezies eine hohe Affinität zur Feststoffmatrix besitzt.

Zudem wurden die experimentellen Daten mit der Dubinin-Radushkevich Funktion ausgewertet. Exemplarisch ist sowohl eine Freundlich Funktion (Abbildung 71) als auch ein DR-Plot (Abbildung 72) für die Sorption von Selenit an dem Hf-LDH aufgezeigt.

Die ermittelten Sorptionskapazitäten und die berechneten Sorptionsenergien sind in Tabelle 28 angegeben.

Alle Sorptionsenergien liegen im Bereich der Ionenaustauschprozesse. Dies bedeutet, dass Selenit das monovalente Chlorid in der Zwischenschicht austauschen kann. Deutlich zu erkennen ist ferner, dass die Kapazitäten in Tonporenwasser höher sind als in Salzlauge. Dies begründet sich auf die erhöhte Konzentration der Konkurrenzionen in Salzlauge. Des Weiteren erkennt man in dem System Salzlauge, dass alle modifizierten LDH-Typen höhere Kapazitäten bezüglich des Selenitaustausches besitzen, als der Mg-Al-LDH Typ. Dies führen wir darauf zurück, dass alle eingebauten Elemente einen größeren Ionenradius als das substituierte Aluminium besitzen und damit einen größeren Bindungseinfluss haben.

4.3.4 Zusammenfassung für die Sorption der anionischen Radionuklidspezies an den unterschiedlichen LDH-Typen

Das Sorptionsverhalten der untersuchten anionischen Radionuklidspezies (Iodid, Pertechnetat und Selenit) an den unterschiedlichen LDH-Typen lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- **Iodid** und **Pertechnetat** werden an allen LDH-Typen über Ionenaustauschprozesse zurückgehalten. Diese Rückhaltung erfolgt durch einen partiellen Austausch der in der Zwischenschicht befindlichen Chlorid-Ionen.
- Eine Rückhaltung von Iodid und Pertechnetat durch die LDHs konnte nur in Wasser nachgewiesen werden. Chlorid besitzt eine eindeutig höhere Affinität zu den LDHs als Iodid bzw. Pertechnetat. Eine Erhöhung des Chloridgehaltes, d.h. eine Erhöhung der Konzentration des Konkurrenz-Anions durch den Einsatz endlagerrelevanten Lösungen, bedingt dass kein Ionenaustausch mehr erfolgt.

- In Wasser zeigt sich die Sorption von Iodid und Pertechneat als unabhängig von dem pH-Wert, da alle LDHs eine Pufferkapazität besitzen. Eingestellte pH-Bereiche, die fünf Skaleneinheiten umfassen, wurden im Gleichgewicht auf einen Wert von $7,5 \pm 0,5$ gestaucht.
- Die Mischkristall-LDH-Verbindungen besitzen durchweg höhere Rückhaltekapazitäten für Iodid und Pertechneat als der Mg-Al-LDH-Typ.
- Die für Iodid und Pertechneat ermittelten Isothermen zeigen proportionale Verläufe. Die mit der Freundlich-Funktion ausgewerteten Daten ergaben Steigungsmaße von $1 \pm 0,15$, d.h. hinsichtlich der Sorption ist noch keine Sättigung erreicht.
- **Selenit** als divalentes Anion wird in Wasser, in Tonporenwasser und sogar in der hochgesättigten Salzlauge durch alle LDH-Typen zurückgehalten.
- Alle Rückhalteprozesse sind durch Ionenaustauschprozesse zu beschreiben.
- Selenit als divalentes Anion besitzt im Vergleich zum monovalenten Chlorid-Ion die höhere Affinität zu den LDH-Typen. Dennoch wird der Austausch durch die um mehrere Größenordnung erhöhten molaren Chloridgehalte beeinflusst, d.h. die Sorption ist von der Ionenstärke der umgebenen aquatischen Phase abhängig.
- Die Sorption von Selenit ist unabhängig von dem voreingestellten pH-Wert, da in allen Medien (Wasser, Tonporenwasser und Salzlauge) die LDHs eine Pufferwirkung zeigen.
- Die Sorptionsisothermen zeigen durchweg proportionale Tendenzen. Die mit der Freundlich-Funktion berechneten Steigungsmaße liegen bei $1 \pm 0,2$ und zeigen die hohe Affinität der Selenitspezies hinsichtlich der LDHs an.
- Die Mischkristall-LDH-Verbindungen besitzen im Vergleich zum Mg-Al-LDH höhere Rückhaltekapazitäten.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse aus diesen statisch durchgeführten Sorptionsuntersuchungen, mit einem gewählten Feststoff:Lösung Verhältnis von 10 g/L, wie sich die anionischen Radionuklidspezies unter den eingestellten Versuchsparametern verhalten. Im Hinblick auf das Verhalten dieser Radionuklidspezies unter endlagerrelevanten Bedingungen muss jedoch folgendes berücksichtigt werden:

Unter endlagerrelevanten Bedingungen wird ein deutlich höheres Feststoff:Lösung Verhältnis erwartet. Dies hat einen entscheidenden Einfluss auf die Sorption. Pro U_3Si_2 -Al BE entstehen aus dem vorhandenen Al (ca. 50 kg) ca. 580 kg Mg-Al-LDH. Theoretisch könnten dann ca. 70 kg an ^{79}Se gebunden werden. Pro BE liegen die Mengen an Se jedoch im Grammbereich. In der gleichen Größenordnung liegen die Werte für vorhandenes Iod und Technetium. Zudem wird kein statisches Gleichgewicht vorliegen, sondern die Migration der Radionuklide wird diffusionskontrolliert durch die Feststoffphasen erfolgen.

4.3.5 Ergebnisse für die Sorption der kationischen Radionuklidspezies

Sorptionsuntersuchungen mit Americium

Americium wurde als dreiwertiges Kation in chemischer Form als Americium-III-chlorid eingesetzt. In sämtlichen Untersuchungen wurde das Isotop ^{241}Am verwendet.

Die Sorptionsuntersuchungen wurden in Tonporenwasser (Opalinustonlösung) bzw. MgCl_2 -reicher Salzlauge (Lauge 2) durchgeführt.

Zuerst wurde das **zeitliche Sorptionsverhalten** in Tonporenwasser an allen LDH-Typen untersucht. Es zeigte sich, dass unter den Versuchsbedingungen keine Unterschiede festzustellen waren und dass in allen Systemen eine vollständige Sorption vorlag. Das Gleichgewicht stellte sich innerhalb von ca. 30 Stunden ein und die gemessenen pH-Werte wurden im Gleichgewicht im Bereich von $6,5 \pm 0,5$ bestimmt. Identische Versuche wurden dann in Salzlauge durchgeführt (Abbildung 73).

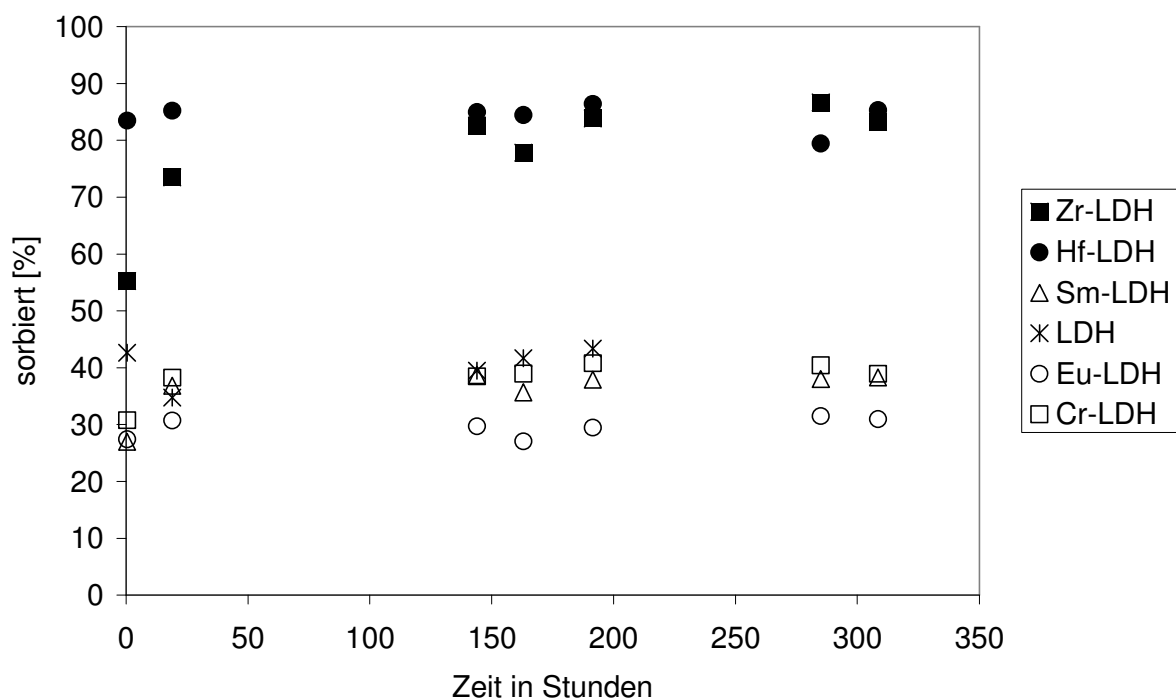


Abbildung 72: Zeitliches Sorptionverhalten von Am-III in Lauge 2 an unterschiedlichen LDH-Typen

Die höchsten Sorptionskapazitäten, im Mittel wurden 85 % sorbiert, zeigten die durch tetravalente Elemente modifizierten LDHs. Für die anderen LDHs liegen die Sorptionskapazitäten durchschnittlich um 40 %. Die in Lauge 2 gemessenen pH-Werte lagen im Gleichgewicht bei $4,5 \pm 0,2$ (nicht korrigierte Werte).

Nachfolgend wurde die Sorption von Americium an den LDH-Typen als **Funktion des pH-Wertes** untersucht. In Tonporenwasser wurde ein pH-Bereich von 3 bis 8 eingestellt. Alle pH-Werte im Gleichgewicht lagen zwischen $6,8-7,8 \pm 0,1$ (Abbildung 74). Erneut wird die starke Pufferwirkung aller LDH-Typen deutlich. Die pH-Einstellung hatte auf die Sorption keinen Einfluss und wie bei den kinetischen Untersuchungen wurde Am an allen LDH-Typen quantitativ sorbiert.

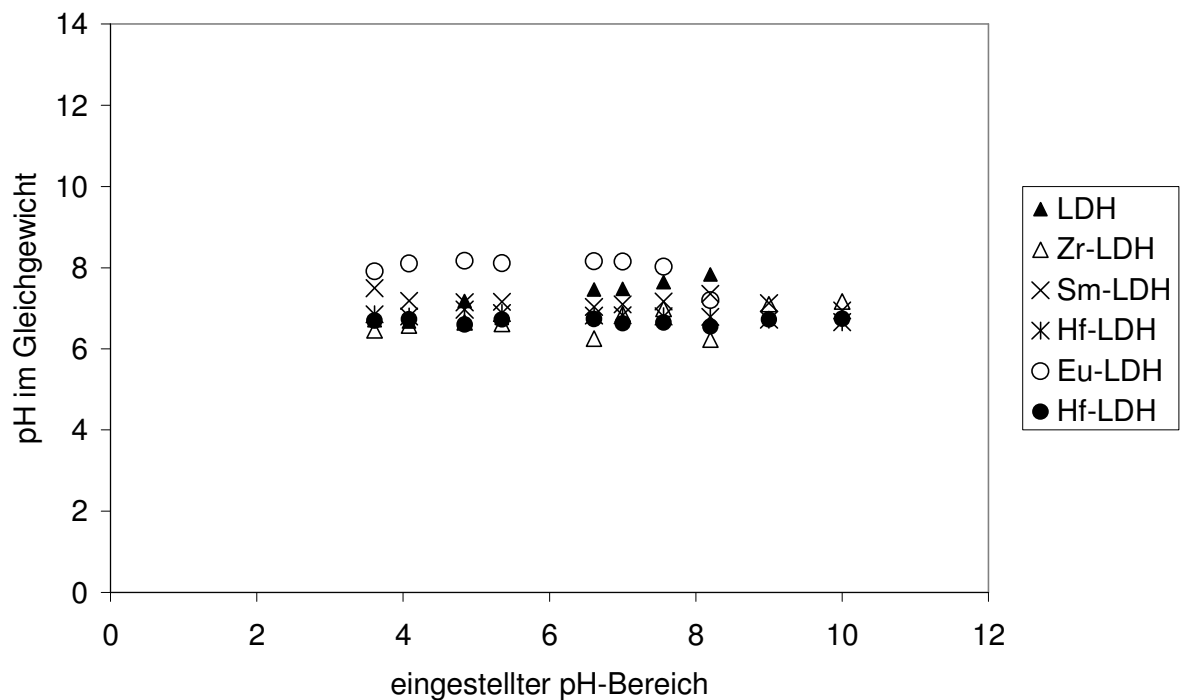


Abbildung 73: Pufferwirkung der LDHs in Tonporenwasser während der Sorption von Am-III

Identische Untersuchungen wurden dann auch in Lauge 2 durchgeführt. Der eingestellte pH-Bereich beschränkte sich auf Werte zwischen pH=3 und pH=6, da bei höheren pH-Werten Brucit ausfällt. Die starke Pufferwirkung der LDHs zeigte sich auch in diesem Medium, wobei die gemessenen pH-Werte im Gleichgewicht bei $5 \pm 0,2$ lagen. Wie bereits bei den kinetischen Untersuchungen festgestellt wurde, lagen die höchsten Rückhaltekapazitäten bei den mit den tetravalenten Elementen modifizierten LDHs.

Insbesondere aber sollte die Sorption kationischer Elementspezies von dem pH-Wert abhängig sein, denn mit steigendem pH-Wert wird eine Steigerung der Sorption erwartet. Dies lässt sich wie folgt erklären: Insbesondere für Tonminerale führt eine Erhöhung des pH-Wertes zu einer Abspaltung von Protonen, die sich an den Kanten befinden. Durch diese Abspaltung entstehen negative Zentren, die dann durch kationische Elementspezies abgesättigt werden können, d.h. an diesen Stellen tritt ein

Ionenaustausch ein. Daher wird oft mit der pH-Wert Erhöhung eine Erhöhung der Sorption kationischer Elementspezies beobachtet, welche als pH-Edge bezeichnet wird. Mit der Erhöhung des pH-Wertes tritt allerdings auch eine Konkurrenzreaktion ein, die sogenannte Hydrolyse der kationischen Elementspezies (Abbildung 75).

Diese Hydrolyse führt dazu, dass aus den kationischen Spezies unterschiedliche positive Hydroxylkomplexe entstehen können. Mit steigendem pH-Wert können dann auch neutrale Hydroxide entstehen, welche in den meisten Fällen ein geringes Löslichkeitsprodukt besitzen und als Bodenkörper ausfallen. Eine weitere Erhöhung des pH-Wertes führt letztendlich zur Bildung eines negativ geladenen Hydroxylkomplexes. Die Speziesverteilung ist komplex und bei einem bestimmten pH-Wert liegen meist mehrere Spezies nebeneinander vor. Chemisch reagiert jede Spezies unterschiedlich. Bei welchem pH-Wert die Hydrolyse einsetzt ist für jedes Element unterschiedlich.

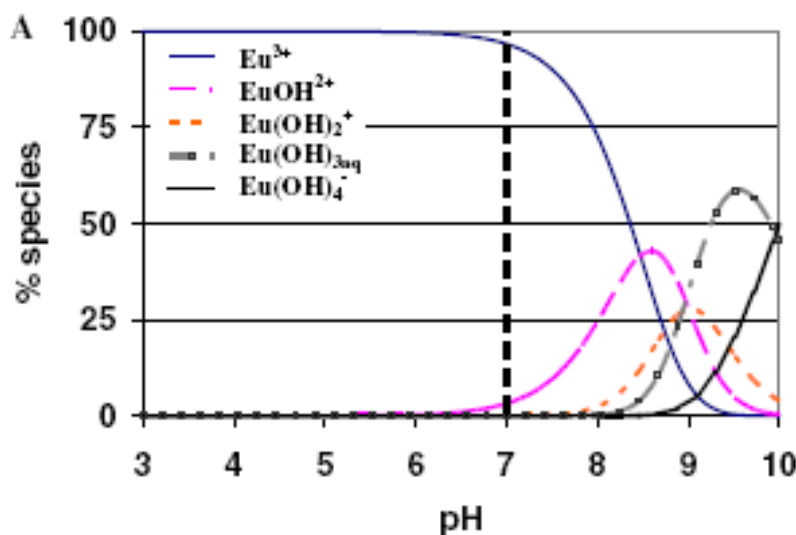


Abbildung 74: Speziesverteilung von Europium bei 25°C in 0,5 M NaClO₄

Bei der Sorption von Am an den untersuchten LDHs konnte kein pH-abhängiges Sorptionsverhalten festgestellt werden. Dies führen wir auf die angesprochene Pufferwirkung des LDHs zurück. Aufgrund dessen wurden auch Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von Am unter Variation des pH-Wertes mit einer anderen LDH-Konzentration durchgeführt. Anstelle einer Konzentration von 10 g/L wurden Versuche mit einer LDH-Konzentration von 0,1 g/L durchgeführt. Die drastische Verringerung der LDH Konzentration führte zu einer eindeutigen Abhängigkeit der Sorption von dem jeweiligen pH-Wert. In dieser geringen Konzentration kam es zu keiner Pufferung und für alle LDH-Typen konnten entsprechende pH-Edges identifiziert werden. In Abbildung 75 ist das Sorptionsverhalten von Am in Abhängigkeit des eingestellten pH-Bereiches für den Zr-LDH in Tonporenwasser dargestellt. Deutlich erkennbar ist, dass bei

einer Zr-LDH Konzentration von 0,1 g/L der eingestellte pH-Bereich (zwischen pH=4 und pH=8) nicht mehr auf eine Skaleneinheit gepuffert werden kann. Im Gleichgewicht wird auch ein pH-Bereich von pH=4 bis pH=8 abgebildet. Unter diesen Bedingungen ist nun deutlich der pH-Edge zu erkennen. Zwischen den pH-Werten 5 und 6 steigt die Sorption von ca 20 % sprunghaft auf 100 % an.

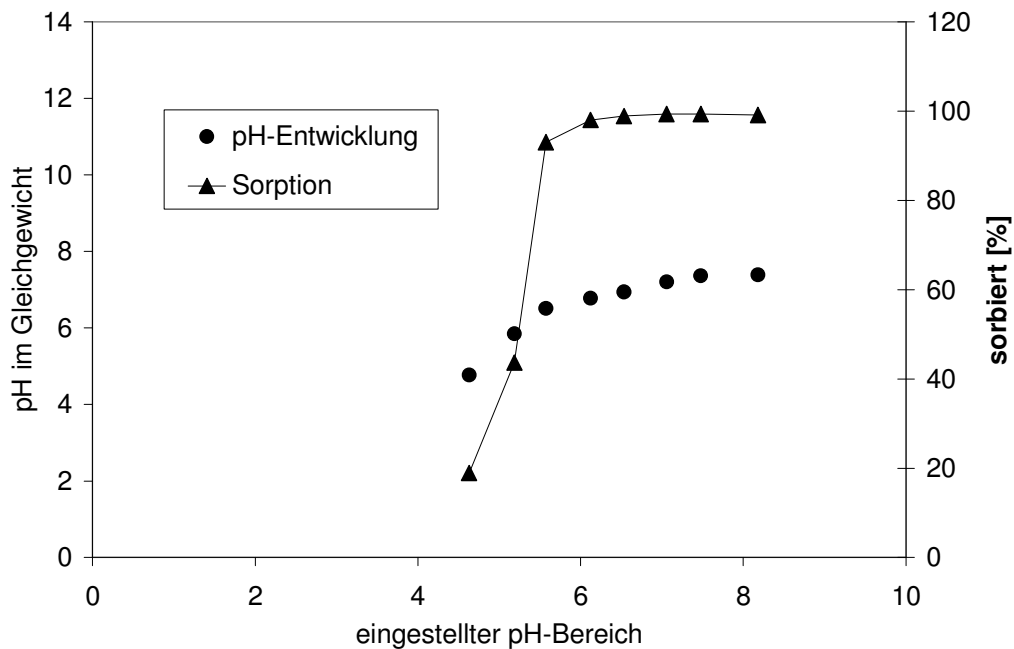


Abbildung 75: pH-Edge für die Sorption von Am in Tonporenwasser bei einer Zr-LDH-Konzentration von 0,1 g/L

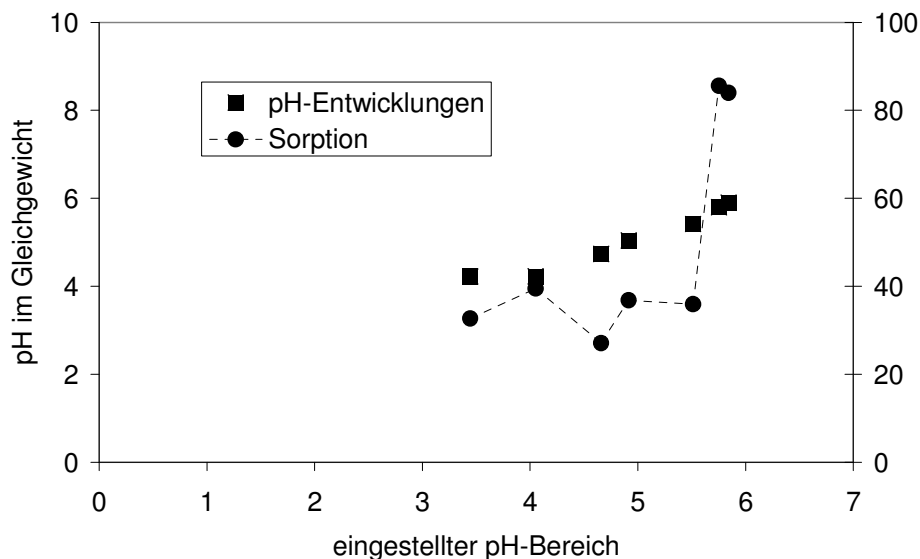


Abbildung 76: pH-Edge für die Sorption von Am in Lauge 2 bei einer Zr-LDH-Konzentration von 0,1 g/L

In Abbildung 77 ist der pH-Edge für die Sorption von Am an dem Zr-LDH in Lauge 2 zu erkennen. Deutlich sind sowohl der sprunghafte Anstieg der Sorption von 30 % auf 80 % im pH-Bereich zwischen 5,5 und 6, als auch die nicht mehr vorhandene Pufferleistung des Zr-LDHs zu erkennen.

In Tabelle 29 sind für alle LDH-Typen die pH-Edges sowohl in Tonporenwasser als auch in Lauge 2 zusammengefasst.

Tabelle 29: pH-Edges

LDH-Typ	Tonporenwasser	Lauge 2
LDH	Sorption: 20 auf 100 % pH-Bereich: 6 bis 7	Sorption: 30 auf 50 % pH-Bereich: 3,8 bis 5
Eu-LDH	Sorption: 10 auf 100 % pH-Bereich: 3,5 bis 6	Sorption: 15 auf 50 % pH-Bereich: 4 bis 5,5
Sm-LDH	Sorption: 20 auf 100 % pH-Bereich: 5 bis 7	Sorption: 0 auf 25 % pH-Bereich: 4,5 bis 5,5
Cr-LDH	Sorption: 0 auf 100 % pH-Bereich: 3,5 bis 6,5	Sorption: 30 auf 50 % pH-Bereich: 3,8 bis 5
Hf-LDH	Sorption: 20 auf 100 % pH-Bereich: 4 bis 7	Sorption: 25 auf 90 % pH-Bereich: 3,5 bis 5,5
Zr-LDH	Sorption: 20 auf 100 % pH-Bereich: 5,5 bis 6	Sorption: 30 auf 80 % pH-Bereich: 5,5 bis 6

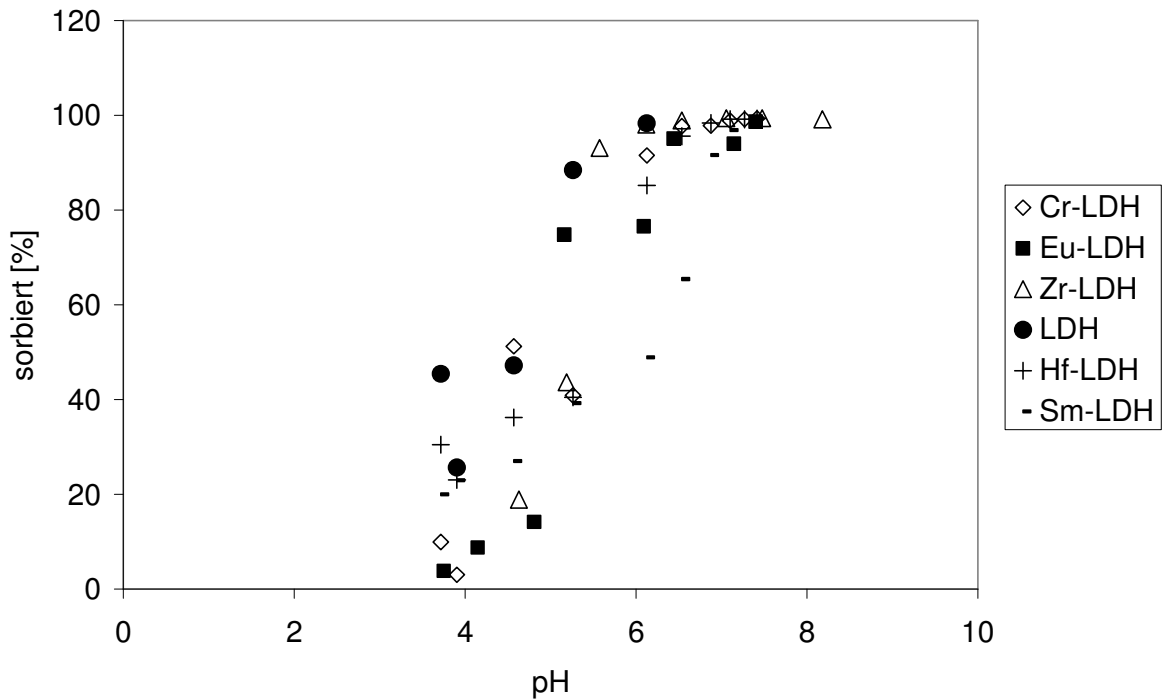


Abbildung 77: Sorption von Am in Tonporenwasser an den LDH-Typen

Des Weiteren sind in der Abbildung 78 die pH-Edges für alle LDH-Typen in Tonporenwasser angegeben. Zusammenfassend lässt sich deutlich hervorheben, dass bei einer LDH-Konzentration von 0,1 g/L die Sorption der kationischen Americiumspezies sehr wohl von dem pH-Wert abhängig ist, da unter diesen Bedingungen keine Pufferwirkung der LDHs wirksam wird. Deutlich kann festgehalten werden, dass es in Tonporenwasser ab einem pH-Wert von 6 zu einer quantitativen Sorption kommt. Für Lauge 2 werden die maximalen Sorptionswerte ab einem pH-Wert von 5 erreicht. Die mit tetravalenten Elementen modifizierten LDHs besitzen dabei die höchsten Rückhaltekapazitäten.

In weiteren Untersuchungen wurde die **Konzentration der Americiumspezies** erhöht. In Tonporenwasser konnten quantitative Sorptionen für den gesamten Konzentrationsbereich an allen LDH-Typen festgestellt werden. Die gemessenen pH-Werte im Gleichgewicht lagen bei $6,5 \pm 0,5$. Identisch durchgeführte Untersuchungen in Lauge 2 zeigten ebenfalls proportionale Isothermenverläufe, aber es wurde keine quantitative Sorption beobachtet. Allerdings konnten deutlich erhöhte Rückhaltekapazitäten für die modifizierten LDH-Typen identifiziert werden. Die in Lauge 2 gemessenen Daten wurden alsdann sämtlich mit der Freundlich Funktion ausgewertet und in allen Systemen konnten Steigungsmaße von $1 \pm 0,1$ ermittelt werden. Dies zeigt, dass keine Sättigung vorliegt. Des Weiteren wurden die Daten mit der Dubinin-Radushkevish-Funktion ausgewertet. Die hieraus berechneten Energien liegen alle im

Bereich, in dem Ionenaustauschprozesse stattfinden. Dies bedeutet, das Americium an den variablen Stellen, die sich an den Kanten befinden, sorbiert. Wie bereits die Sorptionsisothermen zeigten (exemplarisch sind die Adsorptionsisothermen und die DR-Plots für Am an dem Mg-Al-LDH und an dem Zr-LDH in Lauge 2 in den Abbildungen 79, 80, 81 und 82 angegeben), so geht auch aus den Berechnungen mit der DR-Funktion hervor, dass die modifizierten LDH-Typen deutlich höhere Rückhaltekapazitäten als der Mg-Al-LDH-Typ besitzen. Eine vollständige Übersicht aller ermittelten Daten an den unterschiedlichen LDH-Typen sind in Tabelle 30 angegeben:

Tabelle 30: Daten aus den Freundlich- und DR-Isothermen

LDH-Typ	Freundlich- Steigungsmaß	Energie der Sorption in kJ/mol	Rückhaltekapazität mol/g
LDH	1,0	11,80	5,45E-06
Eu-LDH	1,0	11,18	2,88E-03
Sm-LDH	1,1	11,18	4,82E-02
Cr-LDH	1,1	11,18	2,09E-02
Zr-LDH	1,1	12,90	3,38E-04
Hf-LDH	0,9	12,90	3,16E-03

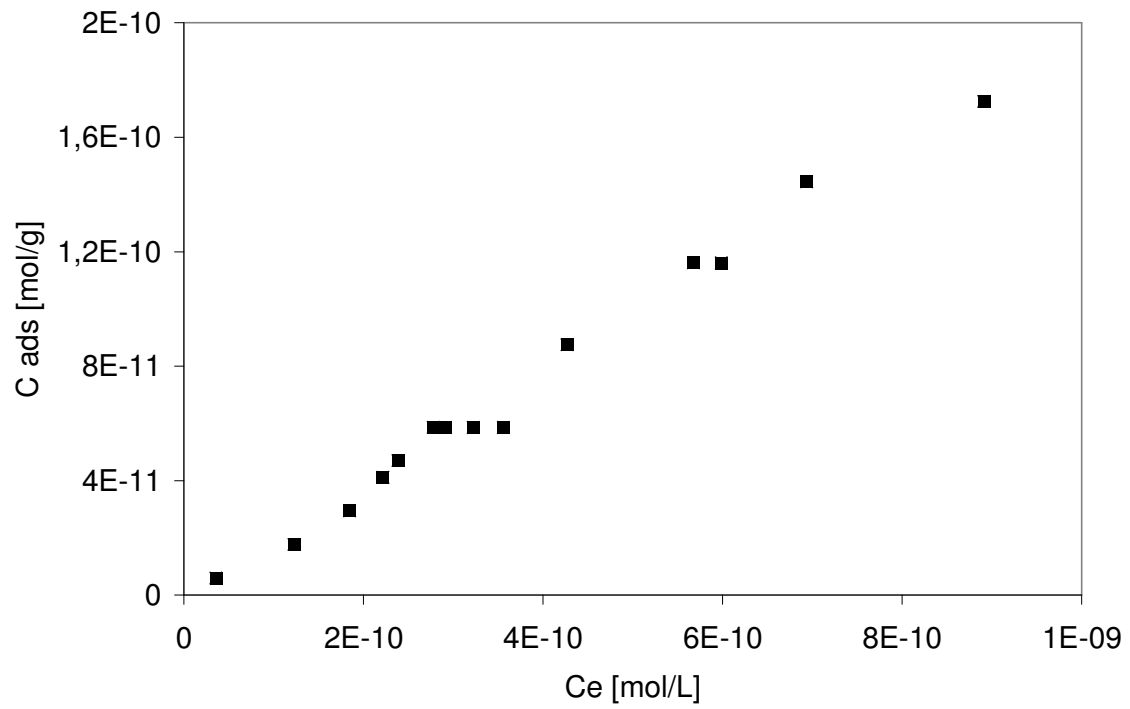


Abbildung 78: Adsorptionsisotherme von Am-III an dem LDH in Lauge 2

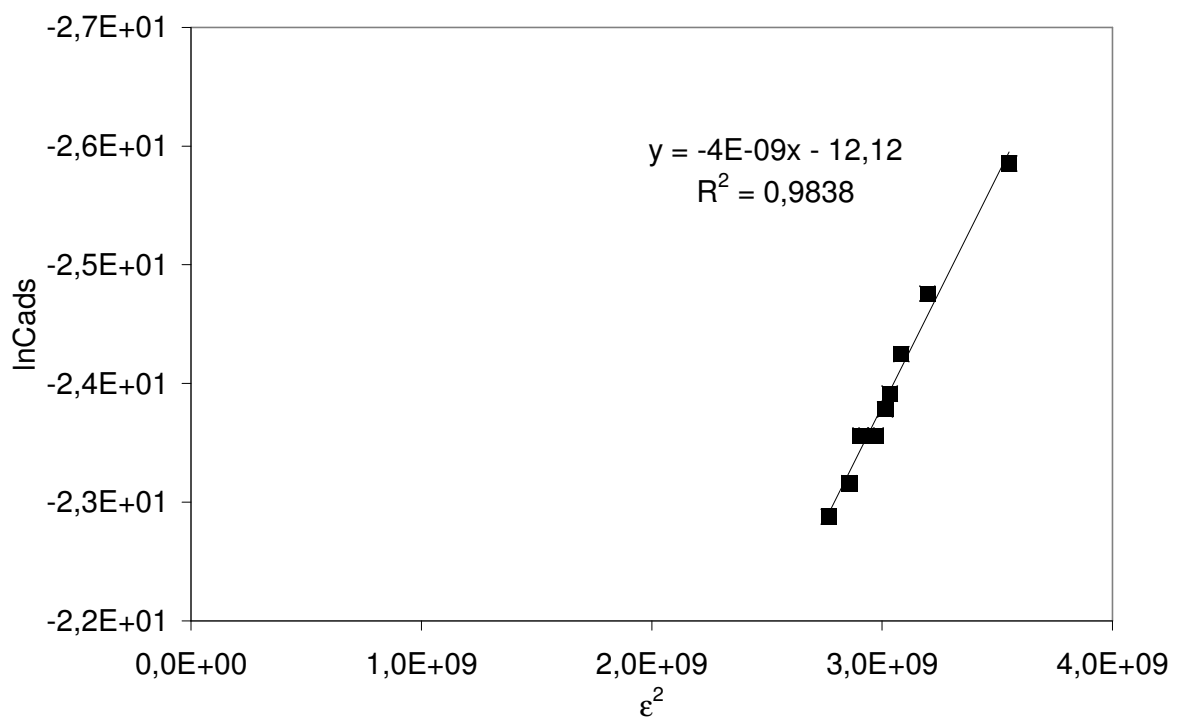


Abbildung 79: DR-Plot für die Sorption von Am-III an dem LDH in Lauge 2

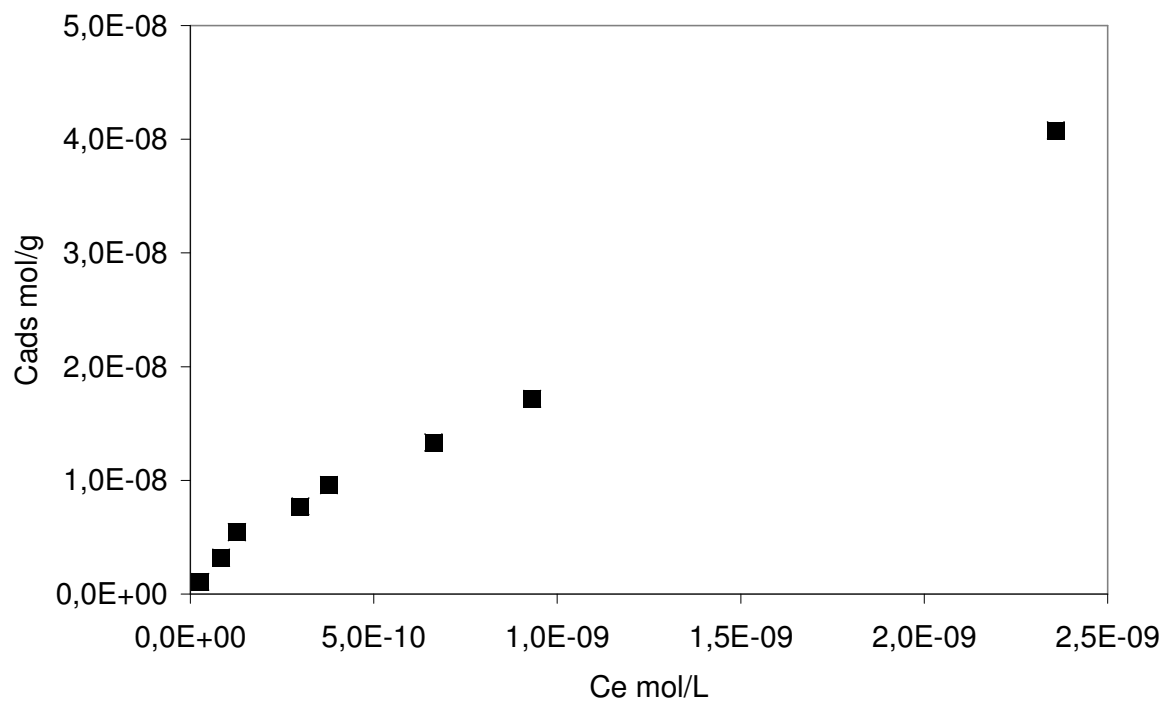


Abbildung 80: Adsorptionsisotherme von Am-III an dem Zr-LDH in Lauge 2

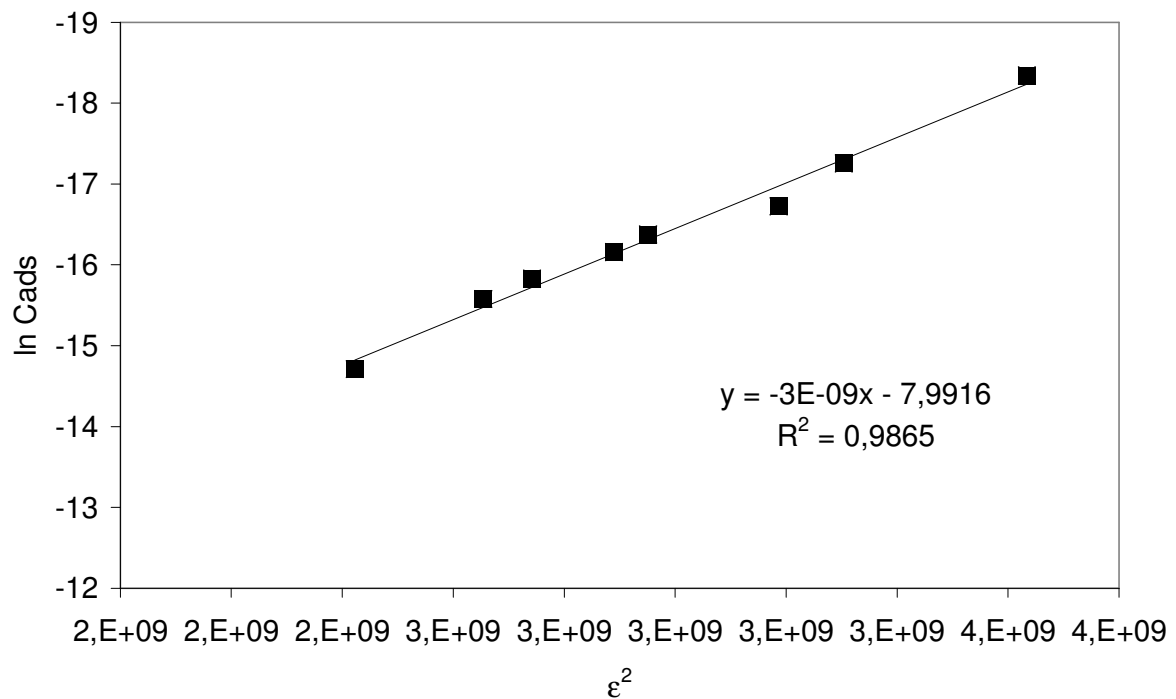


Abbildung 81: DR-Plot für die Sorption von Am-III an dem Zr-LDH in Lauge 2

Sorptionsuntersuchungen mit Thorium

Thorium wurde als vierwertiges Kation in chemischer Form als Thorium-IV-nitrat eingesetzt. In wässriger Lösung ist das vierwertige Kation die einzig existierende stabile Form. Th-IV bildet das größte tetravalente Kation (ca. 1,0 Angström). In sämtlichen Untersuchungen wurde das Isotop ^{230}Th verwendet.

Die Sorptionsuntersuchungen konzentrierten sich auf die endlagerrelevanten Lösungen, Opalinustonwasser (Tonporenwasser) und MgCl_2 -reiche Lauge (Lauge 2).

Zuerst wurde das zeitliche Sorptionsverhalten in Tonporenwasser und in Lauge 2 an allen LDH-Typen untersucht. Es zeigte sich, dass in beiden endlagerrelevanten Lösungen unter den gewählten Versuchsbedingungen eine vollständige Sorption des Thorium-Ions zu beobachten war. Exemplarisch für alle LDH-Typen ist in Abbildung 83 und 84 das zeitliche Sorptionsverhalten von Th-IV in Lauge 2 und die ermittelten Werte für Tonporenwasser dargestellt.

Der pH-Wert im Tonporenwasser betrug $7,0 \pm 0,5$ und in Lauge 2 wurde ein pH-Wert im Gleichgewicht zu $4,75 \pm 0,25$ gemessen.

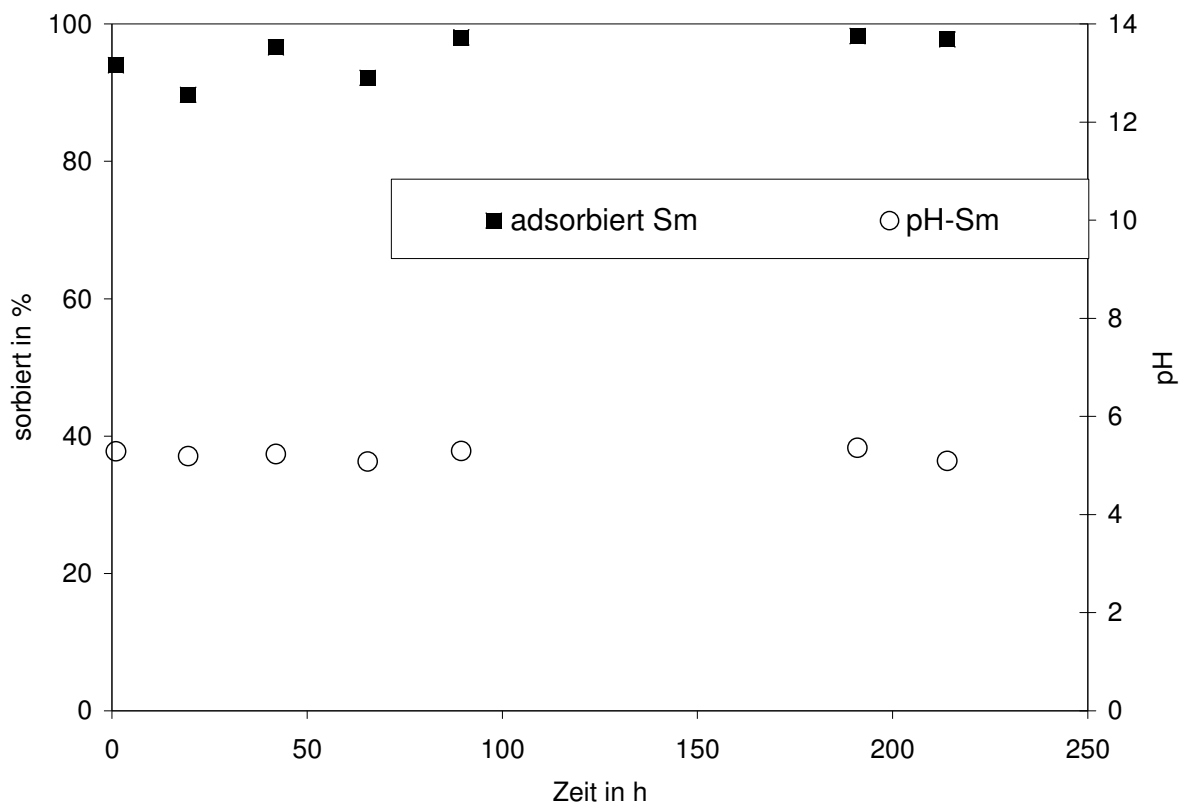


Abbildung 82: Zeitliches Sorptionsverhalten für Th an dem Sm-LDH in Lauge 2.

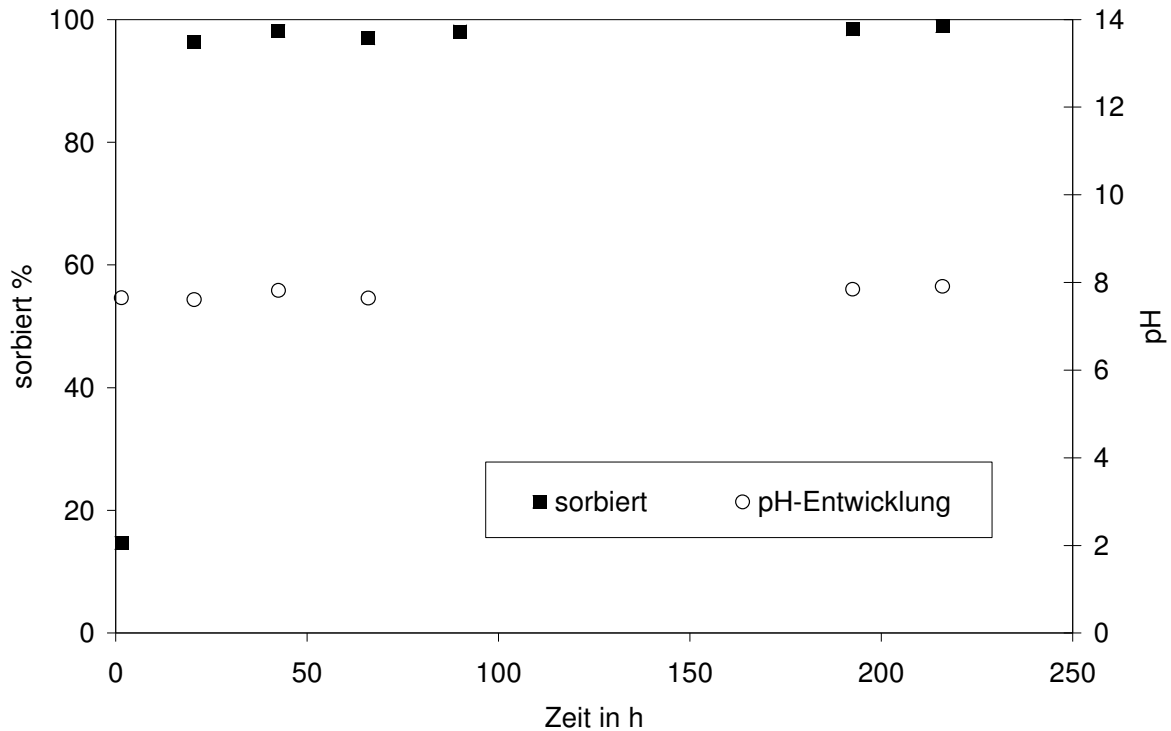


Abbildung 83: Zeitliches Sorptionsverhalten für Th an dem Sm-LDH in Tonporenwasser

Aus der Sorptionskinetik lässt sich für Th kein Unterschied bezüglich der hochkonzentrierten Salzlauge und dem schwächer mineralisierten Tonporenwasser finden. Des Weiteren üben auch die eingebauten Elemente keinen Einfluss auf das zeitliche Sorptionsverhalten aus.

In weiteren Versuchsserien wurde die Sorption als **Funktion des pH-Wertes** untersucht. Diese Untersuchungen wurden in Tonporenwasser in einem pH-Bereich zwischen pH=3 bis pH=8 durchgeführt.

Alle LDH-Typen zeigten eine starke Pufferwirkung. Für alle LDH-Typen konnte gezeigt werden, dass der fünf Skalenteile umfassende pH-Bereich in Gleichgewicht auf einen pH-Wert von $8 \pm 0,5$ gepuffert wurde. Aufgrund dieser Pufferwirkung zeigte sich das Sorptionsverhalten unabhängig von dem pH-Wert, d.h. in allen Fällen sorbierte Th quantitativ.

Exemplarisch ist in Abbildung 85 die Pufferwirkung des Eu-LDHs in Tonporenwasser und das entsprechende Sorptionsverhalten von Th dargestellt.

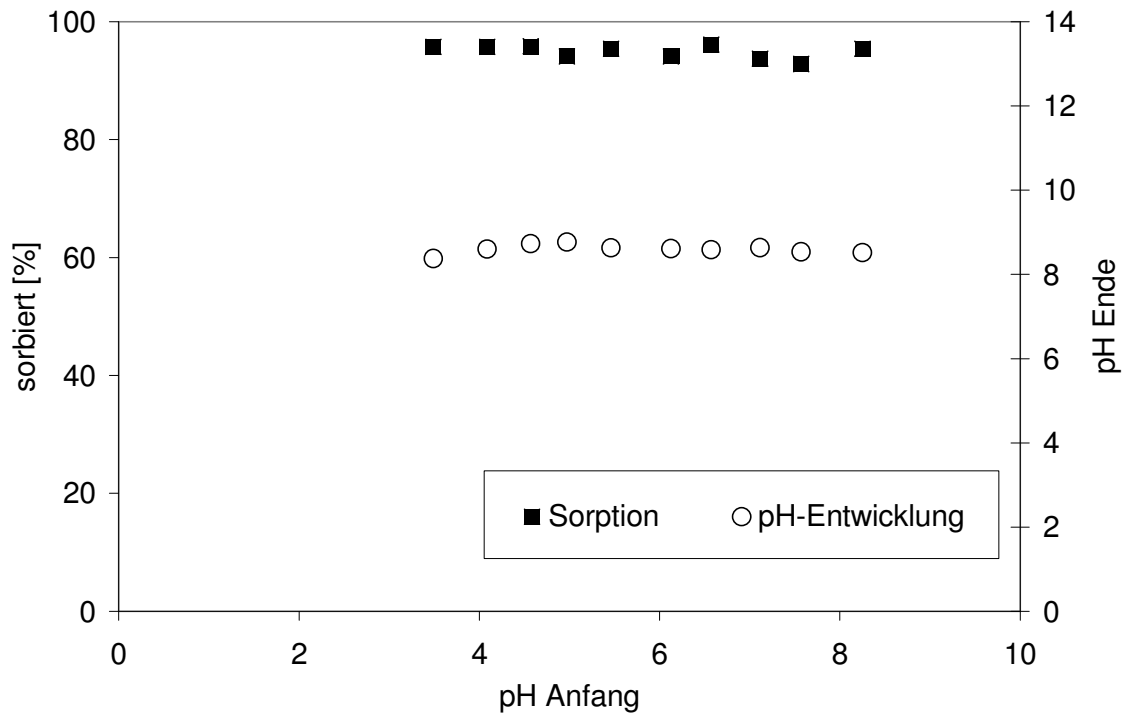


Abbildung 84: Sorptionsverhalten von Th in Tonporenwasser an dem Eu-LDH als Funktion des pH-Wertes

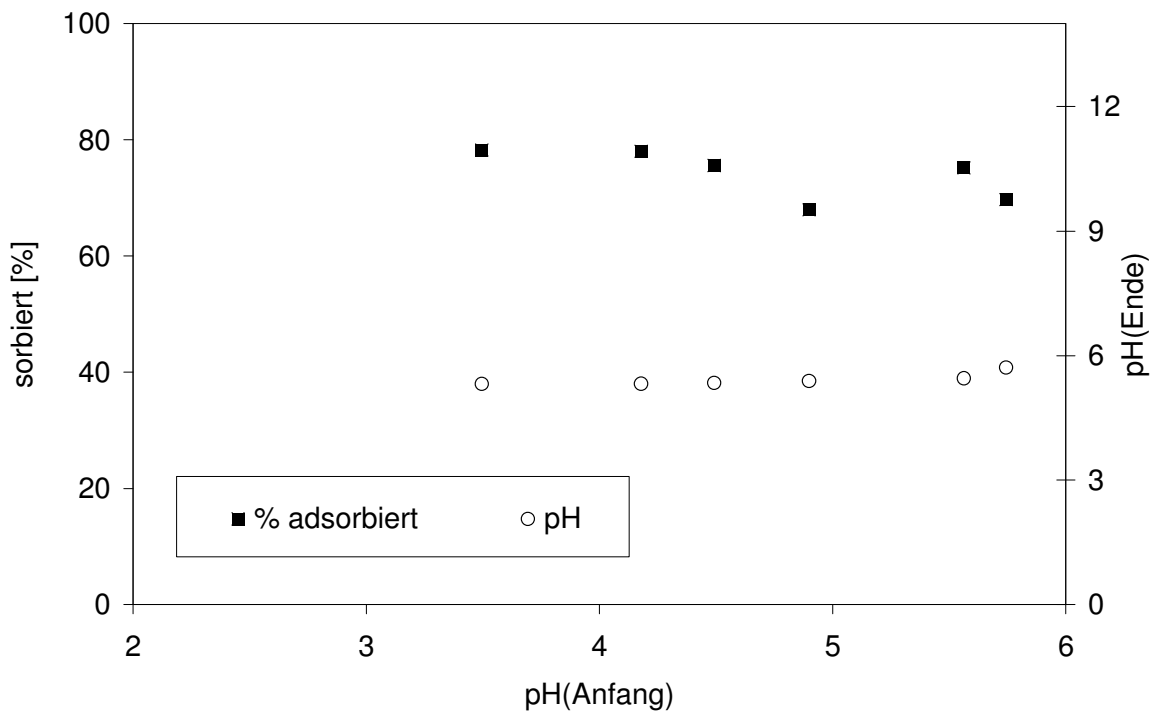


Abbildung 85: Sorptionsverhalten von Th in Lauge 2 an dem Hf-LDH als Funktion des pH-Wertes

Die in Tonporenwasser beobachtete Pufferwirkung der LDHs wurde in Lauge 2 ebenfalls untersucht. In Abbildung 86 ist exemplarisch die Pufferkapazität des Hf-LDHs für die Sorption von Th-IV angegeben. Für die Untersuchungen in Lauge 2 wurde ein pH-Bereich von 3,5 bis 5,8 gewählt, da oberhalb eines pH-Wertes von 6 Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) ausfällt. Als Ergebnis zeigte sich, dass in der Salzlauge die LDHs ebenfalls eine Pufferkapazität besitzen und dass wie bereits in Tonporenwasser beobachtet wurde, das Sorptionsverhalten unabhängig von dem pH-Wert ist, wenn mit einer LDH-Konzentration von 10 g/L gearbeitet wurde.

In weiteren Untersuchungen wurde die Konzentration der Thoriumspezies variiert mit der Zielsetzung, das Sorptionsverhalten in Abhängigkeit der Thoriumkonzentration zu beschreiben. In Tonporenwasser konnten quantitative Sorptionen für den gesamten Konzentrationsbereich an allen LDH-Typen festgestellt werden. Die gemessenen pH-Werte im Gleichgewicht lagen bei $7,5 \pm 0,5$. Identisch durchgeführte Untersuchungen in Lauge 2 zeigten keine quantitative Sorption. Im Durchschnitt wurden für den untersuchten Konzentrationsbereich Sorptionswerte um 90 % gefunden. Die Isothermenverläufe zeigen sämtlich einen proportionalen Verlauf. In Abbildung 87 ist exemplarisch für alle LDH-Typen die Sorptionsisotherme an dem Eu-LDH dargestellt. Die experimentell ermittelten Daten wurden alsdann sämtlich mit der Freundlich Funktion ausgewertet und in allen Systemen konnten Steigungsmaße von $1 \pm 0,1$ ermittelt werden. Dies zeigt, dass keine Sättigung vorliegt. Des Weiteren wurden die Daten mit der Dubinin-Radushkevish-Funktion ausgewertet. Die hieraus berechneten Energien liegen alle im Bereich, in dem Ionenaustauschprozesse stattfinden. Dies bedeutet, dass Thorium an den variablen Stellen, die sich an den Kanten befinden, sorbiert. Des Weiteren können aus der DR-Funktion die Rückhaltekapazitäten berechnet werden. Eine Zusammenstellung dieser Werte ist in Tabelle 31 angegeben. Deutlich zeigt sich, dass die eingebauten Elemente einen Einfluss auf die Rückhaltung der betrachteten Thoriumspezies ausüben. Im Vergleich zu dem Mg-Al-LDH sind für sämtliche Mischkristall-LDH-Verbindungen die Rückhaltekapazitäten höher.

Tabelle 31: Daten zur Sorption von Thorium an die unterschiedlichen LDH-Typen

Tabelle

LDH-Typ	Freundlich-Steigungsmaß	Energie der Sorption in kJ/mol	Rückhaltekapazität mol/g
LDH	1,0	9,13	1,21E-03
Eu-LDH	1,0	10,00	1,01E-01
Sm-LDH	1,1	9,13	8,91E-02
Cr-LDH	0,9	11,18	4,13E-03
Zr-LDH	0,95	10,00	9,93E-03
Hf-LDH	1,1	10,00	5,69E-02

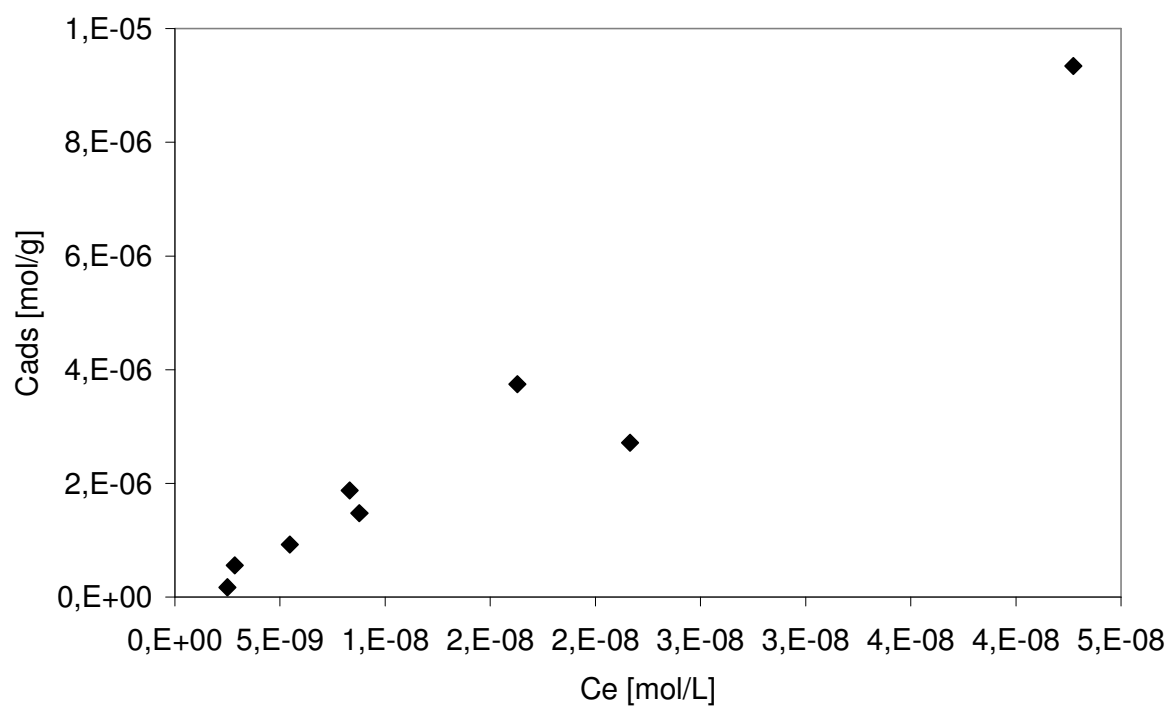


Abbildung 86: Isothermenverlauf für Th an den Eu-LDH in Lauge 2

Sorptionsuntersuchungen mit Europium

Um die aufgrund der Lanthanidenkontraktion bestehenden chemische Verwandtschaft zwischen den dreiwertigen Actiniden und den dreiwertigen Lanthaniden zu zeigen, wurde neben dem trivalenten Am (Actinidelement) in den Sorptionsuntersuchungen auch das dreiwertige Europium (Lanthanidelement) verwendet.

Europium wurde als dreiwertiges Kation in chemischer Form als Europium-III-chlorid eingesetzt. In sämtlichen Untersuchungen wurde das Isotop ^{152}Eu verwendet. Die Sorptionsuntersuchungen wurden in Opalinustonwasser (Tonporenwasser) und in einer MgCl_2 -reichen Salzlauge (Lauge 2) durchgeführt.

Zuerst wurde das **zeitliche Sorptionsverhalten** ermittelt.

In Tonporenwasser lag eine quantitative Sorption an allen LDH-Typen bereits nach einigen Stunden vor. Die gemessenen pH-Werte stellten sich in allen Versuchsreihen im Gleichgewicht stabil auf einen pH-Wert von $6,2 \pm 0,2$ ein. Ein anderes Ergebnis wurde für das zeitliche Sorptionsverhalten von Eu an den LDH-Typen in Lauge 2 ermittelt (Abbildung 88).

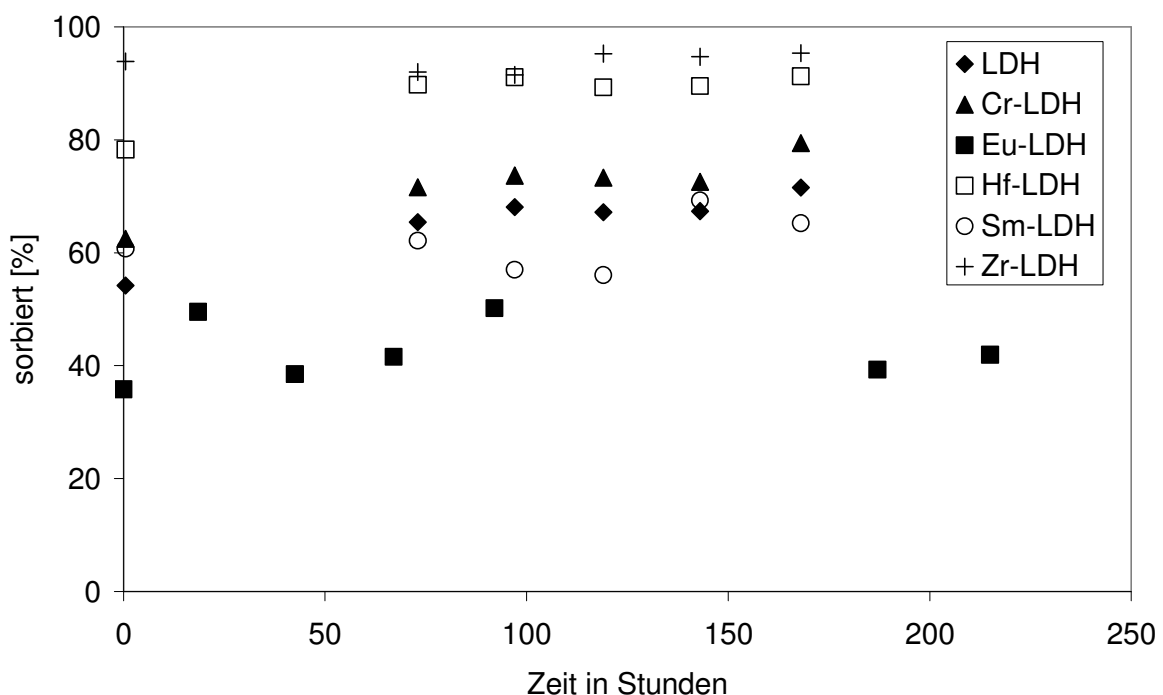


Abbildung 87: Zeitliches Sorptionsverhalten von Eu-III an unterschiedlichen LDH-Typen in Lauge 2.

Für den Hf-LDH, Cr-LDH und den nicht modifizierten LDH-Typ erreichte die Sorption erst nach ca. 48 Stunden ein Gleichgewicht. Die Zeit für das Erreichen der Sorptionsgleichgewichte für den Sm-LDH, Zr-LDH und den Eu-LDH lag hingegen bei nur

einigen Stunden. In allen kinetischen Untersuchungen in Lauge 2 lagen die gemessenen pH-Werte (nicht korrigierte Werte) in einem pH-Bereich von $4,5 \pm 0,2$. An den LDH-Typen, die mit den tetravalenten Elementspezies Zr und Hf modifiziert wurden, sorbierte Eu nahezu quantitativ. Für die LDH-Typen, die nur di- und trivalente Metallkationen aufweisen, wurden 70 % des vorhandenen Europiums sorbiert (Ausnahme ist der Eu-LDH mit 45 %).

Nachdem das zeitliche Sorptionsverhalten ermittelt worden war, wurde in weiteren Versuchsreihen die Sorption in **Abhängigkeit von dem pH-Wert** untersucht. In Tonporenwasser wurde ein pH-Bereich von 3 bis 8 eingestellt und in der MgCl_2 -reichen Lauge wurde ein pH-Bereich von 3 bis 5,5 gewählt. In den Abbildungen 89 und 90 ist exemplarisch das Sorptionsverhalten von Eu in Tonporenwasser und in Lauge 2 an dem Hf-LDH dargestellt. In beiden endlagerrelevanten Lösungen ist die Sorption unter den durchgeführten Bedingungen unabhängig von den eingestellten pH-Bereichen. Die LDH-Typen puffern sowohl in Lauge 2 als auch in Tonporenwasser die Systeme. Im Gleichgewicht stellte sich in Tonporenwasser ein pH-Wert von $6,5 \pm 0,5$ ein. In Lauge 2 lagen die pH-Werte im Gleichgewicht bei $5 \pm 0,2$.

Tabelle 32 fasst die Ergebnisse für die Sorption von Eu-III an den LDH-Typen zusammen. Deutlich zeigt sich, dass in Lauge 2 nur dann eine vollständige Sorption erreicht wurde, wenn die entsprechenden LDH-Typen mit tetravalenten Elementen modifiziert wurden.

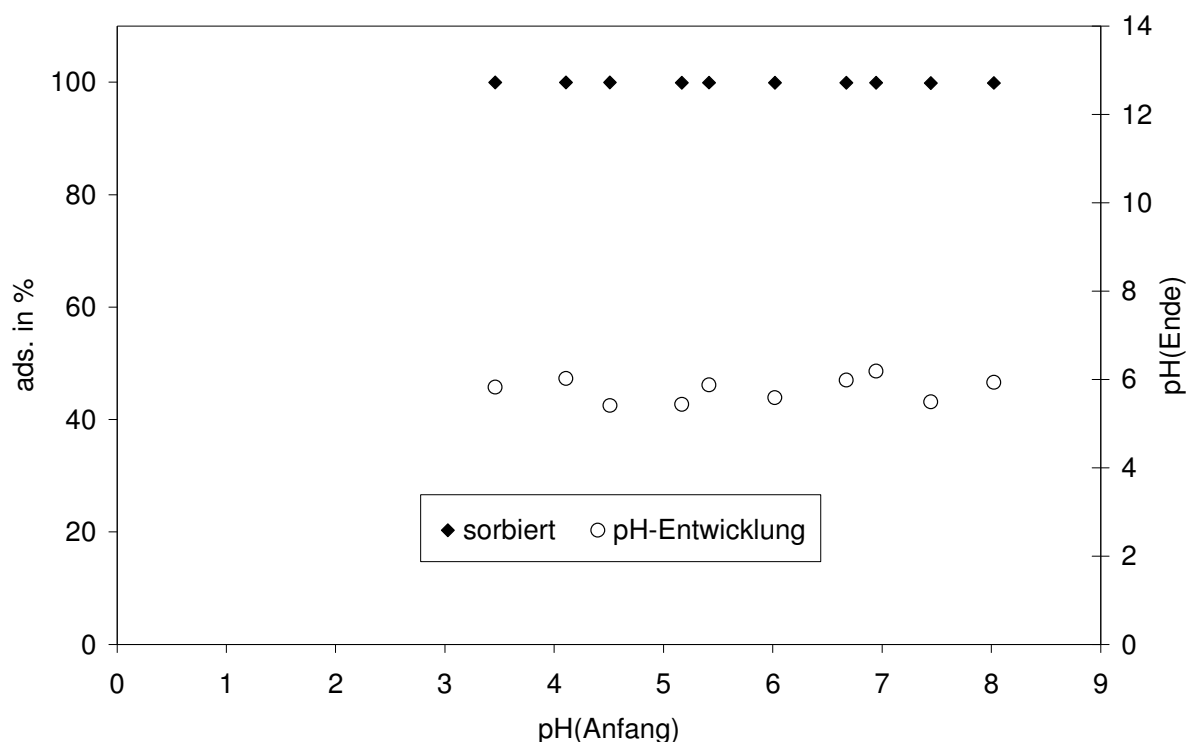


Abbildung 88: Sorption von Eu-III in Tonporenwasser an dem Hf-LDH

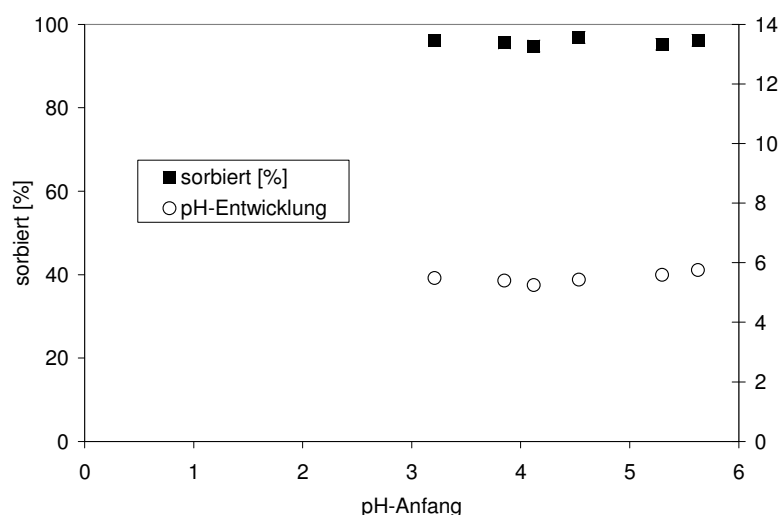


Abbildung 89: Sorption von Eu-III in Lauge 2 an dem Hf-LDH

Tabelle 32: Sorption von Eu-III als Funktion des pH-Wertes an den LDH-Typen

LDH-Typ	Tonporenwasser	Lauge 2
LDH	Sorption: 100 %, pH-Gleichgewicht: 6,5	Sorption: 60 %, pH-Gleichgewicht: 4,8
Eu-LDH	Sorption: 100 %, pH-Gleichgewicht: 7	Sorption: 65 %pH-Gleichgewicht: 5,1
Sm-LDH	Sorption: 100 %, pH-Gleichgewicht: 6,8	Sorption: 60 %, pH-Gleichgewicht: 5,2
Cr-LDH	Sorption: 100 %, pH-Gleichgewicht: 6,5	Sorption: 70 %, pH-Gleichgewicht: 5
Hf-LDH	Sorption: 100 %, pH-Gleichgewicht: 6	Sorption: 95 %, pH-Gleichgewicht: 5,2
Zr-LDH	Sorption: 100 %, pH-Gleichgewicht: 7	Sorption: 100 %,pH-Gleichgewicht: 5,2

In weiteren Versuchsreihen wurden nun die **Isothermen** ermittelt. Dazu wurde unter ansonst identischen Versuchsbedingungen die Konzentration von Eu-III stetig erhöht. Exemplarisch sind die Isothermen für die Sorption von Eu-III an den Eu-LDH in Tonporenwasser und in Lauge 2 in den Abbildungen 91 und 92 angegeben. Der untersuchte Konzentrationsbereich lag zwischen $2,6 \times 10^{-11}$ bis $1,24 \times 10^{-9}$ mol/L. In Tonporenwasser wurde für jegliche Konzentration eine vollständige Sorption an allen LDH-Typen erreicht.

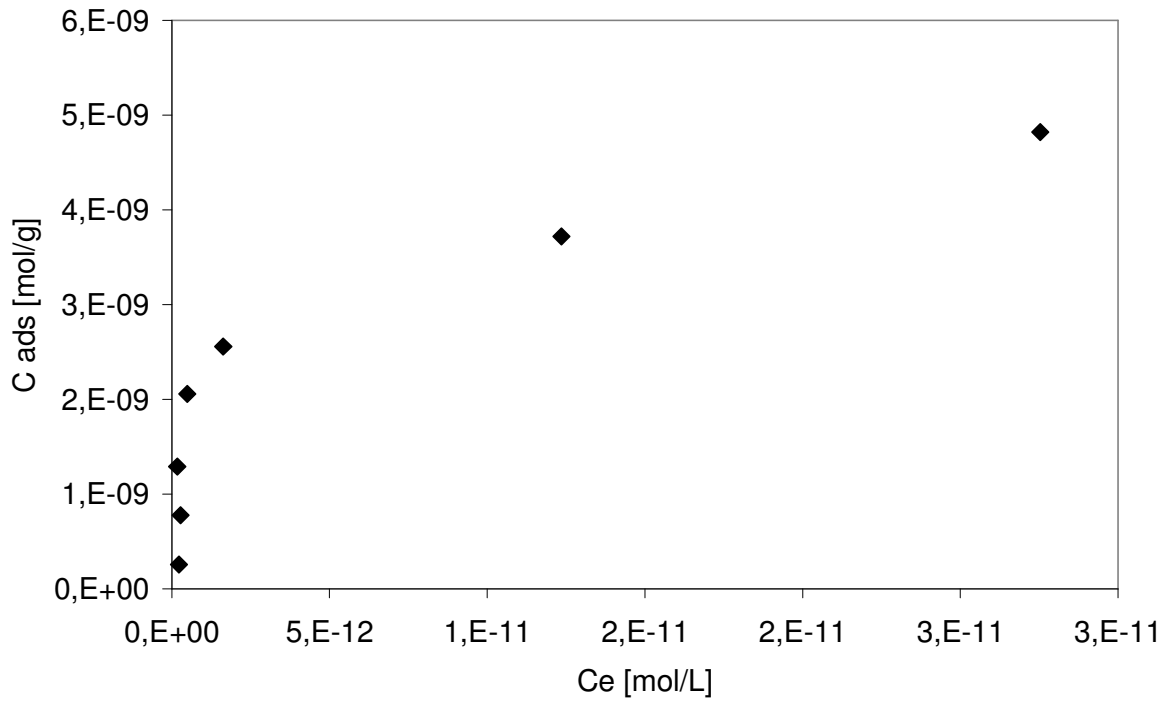


Abbildung 90: Isotherme für die Sorption von Eu-III an dem Eu-LDH in Tonporenwasser

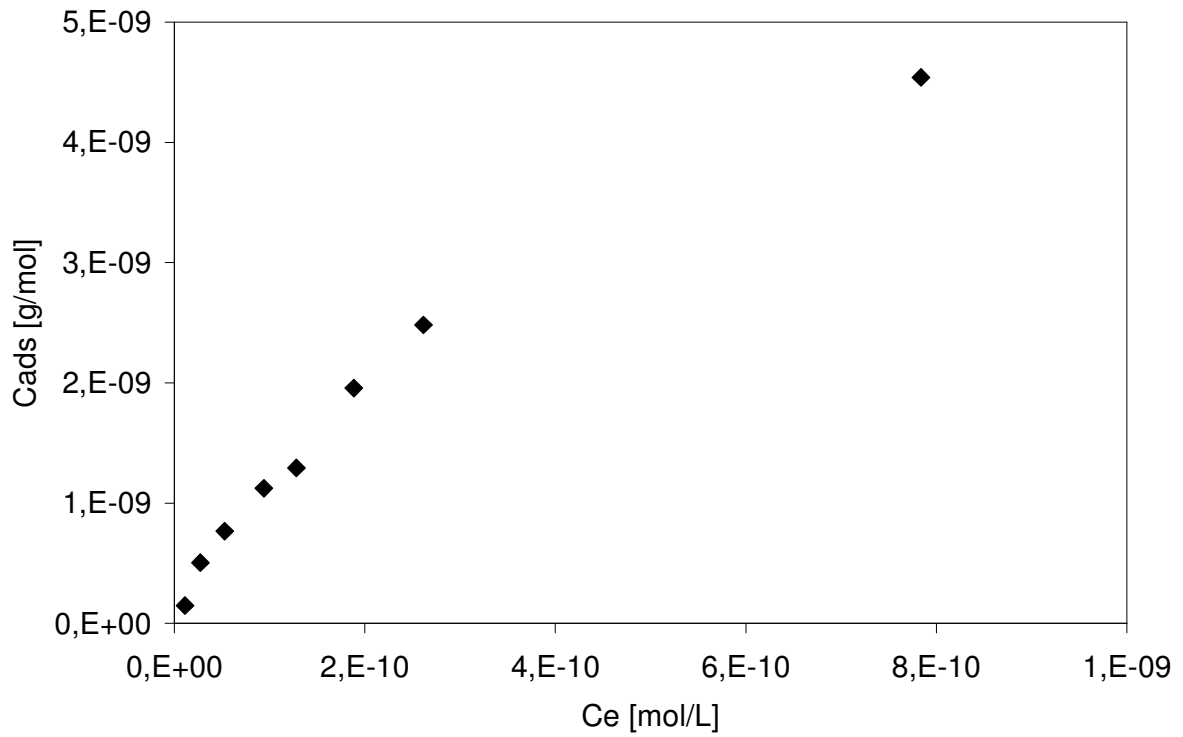


Abbildung 91: Isotherme für Sorption von Eu-III an dem Eu-LDH in Lauge 2.

In der MgCl_2 -reichen Salzlauge wurden nahezu quantitative Sorptionen (95%) nur an den mit tetravalenten Elementen modifizierten LDH-Typen identifiziert.

Diese experimentell ermittelten Werte wurden mit der DR-Funktion ausgewertet und in Tabelle 33 ist ein Überblick angegeben.

Tabelle 33: Daten aus der DR-Funktion für die Sorption von Eu-III in Lauge 2 an den untersuchten LDH-Typen

LDH-Typ	Energie der Sorption in kJ/mol	Rückhaltekapazität mol/g
LDH	15,8	1,12E-08
Eu-LDH	12,8	8,61E-05
Sm-LDH	12,9	1,64E-04
Cr-LDH	10,0	1,11E-03
Zr-LDH	15,8	1,89E-04
Hf-LDH	15,8	4,91E-05

Es zeigt sich, dass alle berechneten Energien im Bereich der Energien für Ionenaustauschprozesse liegen. Dies deutet darauf hin, dass insbesondere an den Kanten der LDHs der Ionenaustausch zwischen Protonen und positiver Eu-Spezies stattfindet. Des Weiteren ist deutlich abzuleiten, dass die modifizierten LDHs im Vergleich zum „reinen Mg-Al-LDH“ deutlich erhöhte Rückhaltekapazitäten aufweisen.

4.3.6 Zusammenfassung für die Sorption der kationischen Radionuklidspezies an den unterschiedlichen LDH-Typen

Das Sorptionsverhalten der untersuchten kationischen Radionuklidspezies (Americium-III, Europium-III und Thorium-IV) an den unterschiedlichen LDH-Typen lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- Bei einer LDH-Konzentration von 10 g/L werden die Radionuklidspezies unter den gewählten Versuchsbedingungen an allen LDH-Typen in **Tonporenwasser** quantitativ binnen einiger Stunden sorbiert.
- Die gemessenen pH-Werte stellten sich bereits nach Stunden stabil ein und zeigen damit ein Erreichen eines Gleichgewichtes an.
- Das zeitliche Sorptionsverhalten an den LDH-Typen in **Lauge 2** zeigte im Vergleich zu Tonporenwasser ein anderes Bild. So sorbierte an allen LDH-Typen unter den gewählten Versuchsbedingungen nur die Th-IV-Spezies quantitativ binnen einiger Stunden. Die gemessenen pH-Werte im Gleichgewicht lagen im Bereich $4,75 \pm 0,25$.

Das zeitliche Verhalten der trivalenten Radionuklidspezies (Am und Eu) war nahezu identisch. Hier konnten quantitative Sorptionen nur an den mit tetravalenten Elementen modifizierten LDHs vor.

- Sowohl in **Tonporenwasser** als auch in der **MgCl₂-reichen Salzlauge** zeigten alle LDH-Typen ihre Pufferwirkung, sodass die Sorption der Radionuklidspezies unabhängig von dem pH-Wert war.
- Deutlich erkennbar zeigt sich allerdings die Abhängigkeit der Sorption von dem pH-Wert, wenn mit einer LDH-Konzentration von 0,1 g/L gearbeitet wurde. Die Pufferwirkung unter diesen Bedingungen ist nicht ausreichend und deutlich zeigt sich, dass mit zunehmendem pH-Wert die Sorption ansteigt, d.h. der pH-Edge ist erkennbar.
- Durchweg zeigten die Sorptionsisothermen für alle Radionuklidspezies an allen LDH-Typen einen linearen Verlauf. Die Interpretation dieser Daten mittels der Dubinin-Radukevish-Funktion ergab, dass die berechneten Energien im Bereich von Ionenaustauschprozessen liegen. Somit kann angenommen werden, dass ein Ionenaustausch zwischen den Protonen, die sich an den LDH-Kanten befinden und den kationischen Radionuklidspezies stattfindet.
- Die aus der DR-Funktion berechneten Werte für die Rückhaltekapazitäten zeigten den eindeutigen Trend ,nämlich dass die modifizierten LDH-Typen eine höhere Rückhaltung als der „reine Mg-Al-LDH“ aufweisen. Somit haben die inkorporierten

Elemente einen wesentlichen Einfluss auf die Rückhaltung, ein Einfluss der zum Teil bis zu vier Größenordnungen umfasst.

Zusammenfassend spiegeln die Ergebnisse aus diesen statisch durchgeführten Sorptionsuntersuchungen, mit einem gewählten Feststoff:Lösung Verhältnis von 10 g/L, bzw. von 0,1 g/L das Verhalten der kationischen Radionuklidspezies unter den eingestellten Versuchsparametern wieder. Im Hinblick auf das Verhalten dieser Radionuklidspezies unter endlagerrelevanten Bedingungen muss jedoch folgendes berücksichtigt werden:

Unter endlagerrelevanten Bedingungen wird ein deutlich höheres Feststoff:Lösung Verhältnis erwartet. Dies hat einen entscheidenden Einfluss auf die Sorption, wie bereits die Ergebnisse aus den Versuchen mit 10 g/L bzw. 0,1 g/L zeigten. Pro $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al-BE}$ entstehen alleine aus dem vorhandenen Al (ca. 50 kg) ca. 580 kg an dem Mg-Al-LDH. Eine LDH-Bildung aus den Elementen des Behältermaterials wird dabei nicht berücksichtigt.

Die bestimmten Kationenaustauschkapazitäten für alle LDHs lagen im Bereich um 70 mmol/100 g. Demzufolge könnten 580 kg des Mg-Al-LDHs also 406 mol an kationischen Radionuklidspezies binden. Diese enorme molare Menge ist im BE nicht vorhanden. Zudem wird kein statisches Gleichgewicht vorliegen, sondern die Migration der Radionuklide wird diffusionskontrolliert durch die Feststoffphasen erfolgen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Auf der Grundlage einer komplexen Langzeitsicherheitsanalyse lässt sich abschätzen, ob bei der Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfallformen der geforderte dauerhafte Abschluss von der Biosphäre gewährleistet ist. Hierbei spielen die möglichen chemischen Reaktionen eine wichtige Rolle, die zwischen den gelagerten Abfällen, dem Wirtsgestein und den im Störfall zutretenden Salzlösungen (für eine Endlagerformation in Salz) bzw. den vorhandenen Formationswässern (Tonporenwasser für eine Endlagerformation in Ton sowie Wasser aus kristallinem Gestein für eine Endlagerformation in Granit) stattfinden können.

Das Institut für Energieforschung (IEF-6, Sicherheitsforschung und Reaktortechnik) beschäftigt sich seit Jahren als einzige nationale Institution damit, das Verhalten von Forschungsreaktorbrennelementen (FR-BE) unter Endlagerbedingungen zu untersuchen und damit einen Beitrag für die sicherheitsanalytischen Betrachtungen zu leisten, die für ein Endlager mit Wärme entwickelnde Abfälle notwendig sind. Die Untersuchungen konzentrieren sich auf Korrosionsexperimente mit unbestrahltem und bestrahltem Kernbrennstoff. Dabei ist sowohl das Korrosionsverhalten der Brennstoffe und die damit verbundene Radionuklidfreisetzung, die Bildung neuer sekundärer Phasen und deren Rückhaltepotential für mobil vorliegende Radionuklidspezies von Interesse. Diese komplexen Prozesse müssen verstanden werden, denn nur dann lässt sich letztendlich der Radionuklidquellterm, der die Menge und Art der freigesetzten Radionuklide angibt, verlässlich angeben.

Im Hinblick auf die Dispersionsbrennstoffe, die in den deutschen Forschungsreaktoren verwendet wurden bzw. werden, können folgende Beiträge zur Beschreibung des Radionuklidquellterms angegeben werden:

- a.) Ergebnisse aus den Korrosionsexperimenten mit bestrahlten FR-Kernbrennstoffen ($\text{UAl}_x\text{-Al}$ und $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ -Dispersionsbrennstoffe) sowohl in MgCl_2 -reicher Salzlauge als auch in Tonporenwasser und in Wasser aus kristallinem Gestein zeigten, dass diese Kernbrennstoffe innerhalb der **dreieinhalbjährigen Versuchsphase vollständig korrodierten**. Die ermittelten Korrosionsraten sind im Vergleich zu den für LWR-Kernbrennstoff bestimmten Korrosionsraten um mindestens drei Größenordnungen höher. Während der Versuchsphasen konnte die Auflösung der Brennstoffmatrix, die Mobilisierung der Radionuklide, die Bildung neuer sekundärer Phasen und die erneute Radionuklidimmobilisierung beobachtet werden. Cs und Sr konnten als **mobile Radionuklide** identifiziert werden. Die

Actiniden wurden als **immobile Radionuklidspecies** identifiziert. Hauptsächlich dienten die gebildeten Sekundärphasen als Radionuklidsenke.

- b.) Erstmals gelang die **Charakterisierung der kristallinen Bestandteile der sekundären Phasen** für das System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in MgCl_2 -reicher Lauge. Nach einer Korngrößenfraktionierung und damit verbundener Phasenanreicherung konnte in der Fraktion kleiner $2\mu\text{m}$ ein Lesukit als kristalliner Hauptbestandteil identifiziert werden. Dieser Lesukit wandelt sich in Wasser zu unterschiedlichen Aluminiumhydroxidverbindungen (Bayerit, Nordstrandit, Gibbsit) um. In den Fraktionen größer $2\mu\text{m}$ macht der Mg-Al-LDH den kristallinen Hauptbestandteil aus. In dieser Fraktion befinden sich neben elementarem Eisen auch die eisenhaltigen Sekundärphasen, hauptsächlich der Akaganeit und der Lepidokrokit. Das Vorhandensein einer LDH-Verbindung, die aus Eisen-II und aus Eisen-III-Ionen besteht (green rust) kann nicht ausgeschlossen werden. Zudem liegt in dieser Fraktion noch ca. 1 % der nicht korrodierten UAl_x -Legierung vor. Neben den kristallinen Anteilen machen die amorphen Anteile ca. 50 % aus. In dieser amorphen Fraktion wird Uran als $\text{U}(\text{OH})_4$ (am) vermutet.
- c.) Erste **thermodynamischen Parameter**, die für die Beschreibung der Langzeitstabilität notwendig sind konnten für einen **identifizierten kristallinen Phasenbestandteil** ermittelt werden. In dieser Projektphase gelang es, die Löslichkeiten eines Mg-Al-LDHs und einer LDH Verbindung, in der partiell Aluminium gegen Europium ausgetauscht wurde, in den endlagerrelevanten Formationswässern (MgCl_2 -reicher Lauge und Tonporenwasser) zu bestimmen. Beide LDH-Typen sind in diesen Lösungen stabil. Zudem konnten die Löslichkeitsprodukte dieser Verbindungen in einer einmolaren MgCl_2 -Lösung ermittelt werden, d.h. die ersten thermodynamischen Parameter zur Beschreibung der Langzeitstabilität liegen vor.
- d.) Erfolgreich konnten **Rückhalteprozesse** an den **identifizierten kristallinen Phasenbestandteilen** aufgezeigt werden. So wurden gezielt Mischkristalle des Mg-Al-LDHs synthetisiert, wobei 10 mol Prozent des trivalenten Aluminiums sowohl durch trivalente als auch durch tetravalente Metallkationen im Kristallgitter ausgetauscht wurden. Besonders hervorzuheben ist, dass im Vergleich zu dem Aluminium-III-Kation (0,51 Angström) sogar ein Einbau des extrem großen Europium-III-Kations (0,95 Angström) möglich ist. Eine Mischkristallbildung ist nicht auszuschließen, da unterschiedlichste Metallkationen sowohl aus dem Behälter als auch aus den Brennelementen vorliegen. Das Rückhaltepotential dieser Mischkristall-Verbindungen für unterschiedlichste Radionuklidspesies wurde untersucht.

Die synthetisierten Mischkristall-LDH-Verbindungen üben in den statisch durchgeführten Sorptionsuntersuchungen sowohl für in anionischer als auch für in kationischer Form vorliegende Radionuklidspezies höhere Rückhaltungen aus als die „reine Mg-Al-LDH Phase. Die Rückhaltemechanismen konnten als Ionenaustauschprozesse identifiziert werden. Sowohl aus den theoretisch bestimmten Werten der Anionenaustauschkapazität als auch aus den experimentell ermittelten Werten für die Kationenaustauschkapazitäten kann gefolgert werden, dass die sich bildende Menge an Mg-Al-LDH ausreichend ist, um die gesamte im Brennstoff vorhandene Menge an Radionuklidspezies zu binden.

Zusammenfassend zeigen diese Ergebnisse, dass die untersuchten Kernbrennstoffe sich bei Kontakt mit endlagerrelevanten Wässern in Gegenwart von Eisenionen instantan lösen. Für die Elemente Cs und Sr wurde keine Reimmobilisierung beobachtet. Diese Elemente gehen als mobile Spezies in den Radionuklidquellterm ein. Die aufgrund der Korrosion gebildeten sekundären Phasen fungieren für die Actiniden als Radionuklidsenke, d.h. diese Elemente werden reimmobilisiert. Um diese Reimmobilisierung auf molekularer Ebene zu verstehen, wurden erste Arbeiten an Bestandteilen der sekundären Phasen durchgeführt und deren Rückhaltemechanismen konnten geklärt werden.

Um die Gesamtbeschreibung des Radionuklidquellterms zu erreichen, bilden in zukünftigen Arbeiten die sekundären Phasen den Arbeitsschwerpunkt. Für das System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in MgCl_2 -reicher Lauge konnten die kristallinen Phasen identifiziert und quantifiziert werden. Die Systeme $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in MgCl_2 -reicher Lauge sowie $\text{UAl}_x\text{-Al}$ und $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in Tonporenwasser stehen noch aus. Eine Herausforderung wird es sein, die quantifizierten amorphen Anteile zu identifizieren. Dies soll mittels Kleinwinkel-Röntgendiffraktometrie erreicht werden. Als Zielsetzung wird angestrebt, jeden Phasenbestandteil angeben zu können, denn dies ist für nachfolgende geochemische Berechnung unabdingbar.

Aus den Untersuchungen mit bestrahltem Kernbrennstoff zeigte sich, dass Uran/Silizium haltige Phasen einen Einfluss auf die molaren Löslichkeiten von Aktiniden ausüben. Um dies detaillierter zu beschreiben, wird die Synthese von Coffinit ($\text{USiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) angestrebt. Einen weiteren Schwerpunkt stellen in den Versuchen mit bestrahlten Kernbrennstoffen in situ-Messungen mittels Ramanspektroskopie dar. Hierbei sollen Phasenumwandlungsprozesse der Kernbrennstoffmatrix durch in-situ Messungen mit der Zeit untersucht werden.

6 Anhang

6.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:Auslaugexperimente in den heißen Zellen	7
Abbildung 2:Prozentualer Verteilung des Radionuklidinventars in der Sekundärphase in Salzlauge	9
Abbildung 3:Konzentration der Radionuklide Sr, Cs, Am, Pu und U für den UAl_x -Al- Typ in der $MgCl_2$ -reichen Lauge	10
Abbildung 4:Konzentration der Radionuklide Sr, Cs, Pu, Am und U für den U_3Si_2 -Al- Typ in der $MgCl_2$ -reichen Lauge	11
Abbildung 5:Prozentualer Verteilung des Radionuklidinventars in der Sekundärphase in Tonporenwasser	13
Abbildung 6:Prozentualer Verteilung des Radionuklidinventars in der Sekundärphase in Wasser aus kristallinem Gestein	14
Abbildung 8:Versuchseinrichtung für die Auslaugversuche mit unbestrahlten FR- Brennelementen	16
Abbildung 9:pH-Entwicklung während der BE-Korrosion in Salzlauge (Lauge 2)	18
Abbildung 10:Übersichtsaufnahme (BSE) der Probe A6-2008 Iso-Propanol > 63 μm	24
Abbildung 11: a) AA6-2008 Sandrosenstruktur LDH (SE); b) A6-2008 würfelförmige Kristalle Lesukit? (SE); c) A6-2008 Uran (BSE); d) AA6-2008 Fe- Minerale	26
Abbildung 12: Übersichtsaufnahme (BSE) der Probe AA6-2008 Iso-Propanol 2 - 63 μm	27
Abbildung 13:a.) A6 2008 Kruste aus Fe-Mineralen (BSE); b) AA6 2008 faserig ausgebildete Kristalle (SE).	27
Abbildung 14:Übersichtsaufnahme (BSE) der Probe AA6-2008 Iso-Propanol < 2 μm	28
Abbildung 15:a) AA6 2008 würfelförmige Kristalle (SE); b) A6 2008 LDH-Sandrose (SE).	29
Abbildung 16:Übersichtsaufnahme der Probe A6-2008 Wasser > 63 μm	30
Abbildung 17:A6-2008 Aluminiumoxide/-hydroxide (BSE).....	30
Abbildung 18:Übersichtsaufnahme der Probe AA6-2008 Wasser 2 - 63 μm	31

Abbildung 19:Übersichtsaufnahme der Probe AA6-2008 Wasser < 2 µm.....	31
Abbildung 20:Analysierte Flächen und EDX-Spektren der Feinfraktionen der Probe A6-2008 a) Aceton fein; b) Iso-Propanol < 2 µm; c) Wasser < 2 µm.....	32
Abbildung 21:Ergebnisse der semiquantitativen Analyse der mit Aceton, Iso-Propanol und Wasser aufbereiteten Feinfraktionen der Proben a) A6-2008 und b) AA6 2008.....	33
Abbildung 22:Diffraktogramm der Fraktion <2 µm, Wasser.....	37
Abbildung 23:Diffraktogramm der Fraktion 2 - 63 µm, Wasser	39
Abbildung 24:Diffraktogramm der Fraktion > 63 µm	41
Abbildung 25:Diffraktogramm der Fraktion <2 µm, Isopropanol	45
Abbildung 26:Diffraktogramm der Fraktion 2 - 63 µm, Isopropanol.....	47
Abbildung 27:Diffraktogramm der Fraktion 2 - 63 µm, Isopropanol.....	49
Abbildung 28:pH-Entwicklung bei der Umsetzung des Mg-Al-LDHs mit Opalinustonlösung	57
Abbildung 29:pH-Entwicklung bei der Umsetzung des Mg-Al-LDHs mit Mg-reicher Lösung	58
Abbildung 30:pH-Entwicklung für den Mg-Al-EU-LDH in Tonporenwasser.	59
Abbildung 31:pH-Entwicklung bei der Umsetzung von der Mg-Al-Eu-LDH-Verbindung mit Mg-reicher Lösung	60
Abbildung 32:pH-Entwicklung bei der Umsetzung des Mg-Al-LDHs mit MgCl ₂ -Lösung	61
Abbildung 33:pH-Entwicklung bei der Umsetzung des Mg-Al-Eu-LDHs mit MgCl ₂ - Lösung	61
Abbildung 34:Kristallstruktur des Mg-Al-LDHs mit Chlorid in der Zwischenschicht und mit einem Mg- zu Al-Verhältnis von 3 zu 1	71
Abbildung 35:Themogravimetrische und differenzkalorimetrische Aufnahme des Mg- Al-LDHs	72
Abbildung 36 :REM Aufnahme des synthetisierten Mg-Al-LDHs	73
Abbildung 37:IR-Aufnahme des synthetisierten Mg-Al-LDHs.....	73
Abbildung 38: Röntgendiffraktogramm des Mg-Al-LDHs.....	74
Abbildung 39:XRD-Plot des synthetisierten Eu-LDHs	76

Abbildung 40: Morphologie des synthetisierten Eu-LDHs	76
Abbildung 41: TRLFS-Spektrum des Eu-LDHs	77
Abbildung 42: XRD-Plot für den Sm-LDH	79
Abbildung 43: Morphologie des Sm-LDHs	79
Abbildung 44: XRD-Spektrum eines Cr-LDHs	81
Abbildung 45: Morphologie eines Cr-LDHs	82
Abbildung 46: IR-Spektrum des Cr-LDHs	82
Abbildung 47: Typische Sandrosenstruktur des Zr-LDHs	84
Abbildung 48: XRD-Spektrum des Zr-LDHs	84
Abbildung 49: IR-Spektrum des Hf-LDHs	86
Abbildung 50: Sandrosenstruktur des Hf-LDHs	87
Abbildung 51: XRD-Spektrum des Hf-LDHs	87
Abbildung 52: Schematische Übersicht über die Sorptionsprozesse	89
Abbildung 53: Ionenaustausch an den variablen Ladungsstellen	90
Abbildung 54: Schematische Darstellungen bekannter Isothermengleichungen	92
Abbildung 55: Übersicht über die durchgeführten Sorptionsversuche	96
Abbildung 56: Zeitliches Sorptionsverhalten von Iodid an den LDHs in Wasser	99
Abbildung 57: Schematische Pufferwirkung der LDHs bei Zugabe von Säure bzw. Base	100
Abbildung 58: Pufferkapazität des Zr-LDHs in Wasser	101
Abbildung 59: Isotherme für die Sorption von Iodid an dem Cr-LDH in Wasser	101
Abbildung 60: Freundlich Plot für die Sorption von Iodid an dem Cr-LDH in Wasser	102
Abbildung 61: DR-Plot für die Sorption von Iodid an dem Zr-LDH in Wasser	102
Abbildung 62: Zeitliche Verhalten der Sorption von Pertechnetat an unterschiedliche LDH-Typen in Wasser	104
Abbildung 63: Pufferkapazität des Sm-LDHs in Wasser	105
Abbildung 64: Isotherme für die Sorption von Pertechnetat an dem Sm-LDH in Wasser	106

Abbildung 65: Freundlich-Plot für die Sorption von Pertechnetat an dem Sm-LDH in Wasser	107
Abbildung 66: DR-Plot für die Sorption von Pertechnetat an dem Sm-LDH in Wasser ...	107
Abbildung 67: Sorptionverhalten von Selenit in unterschiedlichen Medien an dem Mg-Al-LDH (volle Symbole) und an dem Mg-Al-Cr-LDH (leere Symbole) ...	108
Abbildung 68: Pufferwirkung des Sm-LDHs in den aquatischen Phasen	110
Abbildung 69: Sorptionsisothermen in Salzlauge für den LDH und die durch trivalente Elemente modifizierten LDH-Typen	111
Abbildung 70: Sorptionsisothermen in Salzlauge für die mit den tetravalenten Elementen modifizierten LDH-Typen	111
Abbildung 71: Freundlich Plots für die Sorption von Selenit an dem Hf-LDH	113
Abbildung 72: DR-Plots für die Sorption von Selenit an dem Hf-LDH	113
Abbildung 73: Zeitliches Sorptionverhalten von Am-III in Lauge 2 an unterschiedlichen LDH-Typen	116
Abbildung 74: Pufferwirkung der LDHs in Tonporenwasser während der Sorption von Am-III	117
Abbildung 75: Speziesverteilung von Europium bei 25°C in 0,5 M NaClO ₄	118
Abbildung 76: pH-Edge für die Sorption von Am in Tonporenwasser bei einer Zr-LDH-Konzentration von 0,1 g/L	119
Abbildung 77: pH-Edge für die Sorption von Am in Lauge 2 bei einer Zr-LDH-Konzentration von 0,1 g/L	119
Abbildung 78: Sorption von Am in Tonporenwasser an den LDH-Typen	121
Abbildung 79: Adsorptionsisotherme von Am-III an dem LDH in Lauge 2	123
Abbildung 80: DR-Plot für die Sorption von Am-III an dem LDH in Lauge 2	123
Abbildung 81: Adsorptionsisotherme von Am-III an dem Zr-LDH in Lauge 2	124
Abbildung 82: DR-Plot für die Sorption von Am-III an dem Zr-LDH in Lauge 2	124
Abbildung 83: Zeitliches Sorptionsverhalten für Th an dem Sm-LDH in Lauge 2	125
Abbildung 84: Zeitliches Sorptionsverhalten für Th an dem Sm-LDH in Tonporenwasser	126

Abbildung 85: Sorptionsverhalten von Th in Tonporenwasser an dem Eu-LDH als Funktion des pH-Wertes.....	127
Abbildung 86: Sorptionsverhalten von Th in Lauge 2 an dem Hf-LDH als Funktion des pH-Wertes.....	127
Abbildung 87: Isothermenverlauf für Th an den Eu-LDH in Lauge 2.....	129
Abbildung 88: Zeitliches Sorptionsverhalten von Eu-III an unterschiedlichen LDH-Typen in Lauge 2.	130
Abbildung 89: Sorption von Eu-III in Tonporenwasser an dem Hf-LDH	131
Abbildung 90: Sorption von Eu-III in Lauge 2 an dem Hf-LDH	132
Abbildung 91: Isotherme für die Sorption von Eu-III an dem Eu-LDH in Tonporenwasser	133
Abbildung 92: Isotherme für Sorption von Eu-III an dem Eu-LDH in Lauge 2.	133

6.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Versuchsansätze mit bestrahlten FR-Brennelementen	6
Tabelle 2:	Versuchsansätze mit unbestrahlten FR-Brennelementen.....	17
Tabelle 3:	Ergebnisse der Bilanzierung für die Elemente Aluminium und Eisen	22
Tabelle 4:	Ergebnisse der Bilanzierung für Uran (LSC und Alpha-Spektrometrie).	22
Tabelle 5:	Masse und prozentualer Anteil der abgetrennten Korngrößenfraktionen.....	23
Tabelle 6:	Fraktionsspezifische Massenanteile für das System „Wasser“	36
Tabelle 7:	Phasenbestand der Fraktion < 2 µm für das System „Wasser“	38
Tabelle 8:	Quantitativer Phasenbestand der Fraktion < 2 µm für das System „Wasser“	38
Tabelle 9:	Phasenbestand der Fraktion 2 - 63 µm für das System „Wasser“	40
Tabelle 10:	Quantitativer Phasenbestand der Fraktion 2 - 63 µm für das System „Wasser“	40
Tabelle 11:	Phasenbestand der Fraktion > 63 µm für das System „Wasser“	42
Tabelle 12:	Quantitativer Phasenbestand der Fraktion > 63 µm für das System „Wasser“	42
Tabelle 13:	Quantitativer Phasenbestand aller Fraktionen für das System „Wasser“	43
Tabelle 14:	Fraktionsspezifische Massenanteile für das System „Isopropanol“	44
Tabelle 15:	Quantitativer Phasenbestand der Fraktion < 2 µm für das System „Isopropanol“	46
Tabelle 16:	Phasenbestand der Fraktion 2 – 63 µm für das System „Isopropanol“	48
Tabelle 17:	Quantitativer Phasenbestand der Fraktion 2 – 63 µm für das System „Isopropanol“	48
Tabelle 18:	Phasenbestand der Fraktion > 63 µm für das System „Isopropanol“	50
Tabelle 19:	Quantitativer Phasenbestand der Fraktion > 63 µm für das System „Isopropanol“	51
Tabelle 20:	Quantitativer Phasenbestand aller Fraktionen für das System „Isopropanol“	52

Tabelle 21: Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Al-Hydroxokomplexe	62
Tabelle 22: Komplexbildungskonstanten für Eu-Hydroxokomplexe	63
Tabelle 23: Ionenwechselwirkungskoeffizienten für Eu-Spezies	63
Tabelle 24: Daten zu den anionischen Radionuklidspezies aus zertifizierten Lösungen	98
Tabelle 25: Daten zu den kationischen Radionuklidspezies aus zertifizierten Lösungen ..	98
Tabelle 26: Berechnete Daten aus der DR-Funktion für die Sorption von Iodid in Wasser	103
Tabelle 27: Daten für die Sorption von Pertechetat in Wasser	106
Tabelle 28: Berechnete Sorptionsenergien und Kapazitäten der LDH-Typen für die Sorption in Tonporenwasser und in Salzlauge	112
Tabelle 29: pH-Edges	120
Tabelle 30: Daten aus den Freundlich- und DR-Isothermen	122
Tabelle 31: Daten zur Sorption von Thorium an die unterschiedlichen LDH-Typen	129
Tabelle 32: Sorption von Eu-III als Funktion des pH-Wertes an den LDH-Typen	132
Tabelle 33: Daten aus der DR-Funktion für die Sorption von Eu-III in Lauge 2 an den untersuchten LDH-Typen	134
Tabelle 34: Zusammensetzung der Lauge 2 bei 25°C	156
Tabelle 35: Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes der Lauge 2	156
Tabelle 36: Elementkonzentrationen in mg/Liter des Äspö-Wassers	156
Tabelle 37: Salzkonzentrationen in Gramm pro Liter für den Standard-Typ A1,	157
Tabelle 38 Radionuklidinventar eines Brennelementstreifens im Zeitverlauf über 15 Jahre, Entladung: 17.06.1990, Abbrand: 54%, Aktivitätsangaben in Bq	168
Tabelle 39: Aktivitätsangaben für die Gamma-Strahler (Bezugsdatum: 11.10.1986) pro bestrahlten Uransilizid-Brennelementstreifen	169
Tabelle 40: Radionuklide pro Uransilizid-Brennelementstreifen	169

6.3 Literaturverzeichnis

- /1/ www.bfs.de/kerntechnik
- /2/ G. Thamm: *Disposal of Irradiated Fuel Elements from German Research Reactors – Status and Outlook-* Trans. Int. Conf. Research Reactor Fuel Management (RRFM 1999), Belgium, 159 (1999)
- /3/ H. Curtius, G. Kaiser, Z. Pappas, K. Ufer, E. Müller, R. Enge, H. Brücher
Untersuchungen zum Verhalten von Forschungsreaktorbrennelementen (FR-BE) in
den Wirtsgesteinsformationswässern möglicher Endlager; Berichte des
Forschungszentrums Jülich, 4237, ISSN 0944-2952, (2006)
- Brücher, H., Curtius, H., Fachinger, J. Kaiser, G., Mazeina, L., Nau, K.,
*Untersuchungen zur Radionuklidfreisetzung und zum Korrosionsverhalten von
bestrahltem Kernbrennstoff aus Forschungsreaktoren unter Endlagerbedingungen,*
Berichte des Forschungszentrums Jülich, 4104, ISSN 0944-2952, (2003)
- Brücher, H., Rainer, H., Fachinger, J. Kaiser, G., Syuhada, I., Zschunke, S., Nau,
K., *Untersuchungen zur Radionuklidfreisetzung durch Einwirkung konzentrierter
Salzlaugen auf Alu-MTR-Brennelemente,*
Berichte des Forschungszentrums Jülich, 3594, ISSN 0944-2952, (1998)
- /4/ Spahiu, K., Werme, L., Eklund, U.-B., *The influence of near field hydrogen on
actinide solubilities and spent fuel leaching,* Radiochim. Acta, **88**, 505 (2000)
- /5/ Wolf, J., Buhmann, D., Keller, S., Krone, J., Lommerzhei, A., Mönig, J.,
Weber, J. R.,
Der Nachweis des sicheren Einschlusses für ein HAW-Endlager im Salzgestein,
Jahrestagung Kerntechnik, 4.-6. Mai 2010 Berlin,
<http://www.dbetec.de/de/ueber-uns/veroeffentlichungen/>
- /6/ Grambow, B., Müller, R.,
Chemistry of Glass Corrosion in High Saline Brines,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **176** 229-240, (1990)

- /7/ Grambow, B., Werme, L., Forsyth, R., Bruno, J.,
Constraints by experimental Data for Modeling of radionuclide Release from Spent Fuel, Mater. Res. Soc. Proc **166**, 465 (1990)

- /8/ Runde, W., *Zum chemischen Verhalten von drei- und fünfwertigen Americium in salinen NaCl-Lösungen" Dissertation*, Technische Universität München (1993).

- /9/ Loida, A., Grambow, B., Geckeis, H., Dressler, P., *Process controlling radionuclide release from spent fuel*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **353**, 577 (1995).

- /10/ Janeczek, J., Ewing, R.C., *Coffinitization – A Mechanism for the Alteration of UO₂ under Reducing Conditions*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **257**, 497 (1992).

- /11/ Loida, A., Grambow, B., Geckeis, H., *Anoxic corrosion of various high burnup spent fuel samples*, Journal of Nuclear Materials, **238**, 11 (1996).

- /11/ Bocclair, J. W.; Braterman, P. S.: *Layered double hydroxide stability. 1. Relative stabilities of layered double hydroxides and thier simple counterparts*. Chem. Mater. **11**, 298 (1999)

- /12/ Vester, B. P.; Scharge, T., Schönwiese, D.; Hagemann, S. (2009) Redoxprognose. Abschlussbericht zum BMBF-Vorhaben. *In Vorbereitung*

- /13/ Linderstrøm-Lang, K., *On the salting-out effect*. Compt. Rend. Trav. Carlsberg **15 (4)**, 1 (1924)

- /14/ Pearson, F. J. (1999): Mont Terri Project, Technical Note 99-31, January 1999, *WS-A experiment: artificial waters for use in laboratory and field experiments with Opalinus clay*. Status June 1998., Report:

- /15/ Altmaier, M.; Brendler, D.; Bosbach, D.; Kienzler, B.; Marquardt, V.; Neck, V.; Richter, A. (2004) Sichtung, Zusammenstellung und Bewertung von Daten zur geochemischen Modellierung. FZK-INE 002/04
http://www.bfs.de/de/endlager/publika/AG_2_Einzelaspekte_Geochemische_Prozesse.pdf

Altmaier, M.; Neck, V.; Rabung, T.; Brendebach, B.; Rothe, J.; Runke, J.; Lützenkirchen, J.; Fanghänel, T. (2008) Solubility of tri- and tetravalent metal

oxides/hydroxides in alkaline CaCl₂-solutions: Formation of ternary complexes Cax[M(OH)_n]_z⁺ (M = Nd, Cm, Zr, Th, Pu). NRC7 - SEVENTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUCLEAR AND RADIOCHEMISTRY Budapest, Hungary 24-29 August 2008, Abstract 101.

<http://www.nrc7.mke.org.hu/pdf/presentations/abstract101.pdf>

Felmy, A.R.; Wang, Z.; Dixon, D. A.; Joly, A. G.; Rustad, J. R.; Mason, M. J. (2001) The aqueous complexation of Eu(III) with organic chelates at high base concentration: molecular and thermodynamic modeling results. In: Nuclear Site Remediation: The First Accomplishments of the Environmental Management Sciences Program. Principal Investigators Workshop, November 28, 2000, Richland Washington. ACS Symp. Ser. 778, Chapter 5, 63-82

Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen

$[Me(II)_{1-x} Me(III)_x (OH)_2]^{x+}$,

Chimia, Vol. 24, 99-108, (1970)

- /16/ Kim H.-T., Frederick Jr. W. J., *Evaluation of Pitzer ion interaction parameters of aqueous electrolytes at 25°C. 1. Single salt parameters*. J. Chem. Eng. Data **33**, 177 (1988)
- /17/ Spahiu, K. and Bruno, J. 1995. A Selected Thermodynamic Database for REE to be Used in HLNW Performance Assessment Exercises. SKB Technical Report 95-35. Stockholm, Sweden: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company. TIC: 225493
- /18/ Miyata, S., *The synthesis of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties*. Clays and Clay Minerals, **31**, 369 (1975)
- /19/ Mazeina, L., Curtius, H., Fachinger, J. and Odoj, R., *Characterisation of secondary products of uranium-aluminium material test reactor fuel element corrosion in repository-relevant brine*. Journal of Nuclear Material, **323**, 1 (2003)
- /20/ López, T., Bosch, P., Asomoza, M., Gómez, R., Ramos, E., *DTA-TGA and FTIR spectroscopies of sol-gel hydrotalcites: aluminium source effect on physicochemical properties*, Materials Letters, **31**, 311 (1997)

- /21/ Olsbye, U., Akporiaye, D., Rytter, E., Ronnekleiv, M., Tangstad, E.,
On the stability of mixed M^{2+} / M^{3+} oxides
 Applied catalysis, **224**, 39 (2002)
- /22/ Klopogge, J. T., Frost, R. L., *Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopic Study of the Local Structures of Mg- Ni- and Co-Hydrotalcites*, Journal of Solid State Chemistry **146** 506 (1999)
- /23/ T. Stumpf , H. Curtius , C .Walther , K. Dardenne , K. Ufer , T. Fanghänel
Incorporation of Eu(III) into hydrotalcite: a TRLFS and EXAFS study.
 Environ Sci Technol.;**41 (9)**, 3186 (2007)
- Curtius, H.; Ufer, K.,
Eu incorporation behavior of a Mg-Al-Cl layered double hydroxide
 Clays and Clay Minerals, **55** (4), 354 - 360 , 2007
- /24/ Hansen, B., *Synthese und Identifizierung von substituierten Mg-Al-Cl Doppelhydroxidverbindungen mit Schwerpunkt IR-Spektroskopie*, Doktorarbeit, RWTH-Aachen (2010)
- /25/ Curtius, H., Ufer, K., Dardenne, K.,
Preparation and characterization of Zr-IV-containing Mg-Al-Cl layered double hydroxide,
 Radiochim. Acta, **97**, 423 (2009)
- /26/ Seidel, M.,
Sorption von Metallen und Halbmetallen an Sedimenten im bergbaulich beeinflussten Feuchtgebiet Lengenfeld/Vogtland,
 Institut für Geologie, Technische Universität Bergakademie Freiberg,
 Freiberg On-line, Geoscience Vol. 8.
- /27/ a.) Giles, C.H., Mac Ewan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith, D.,
Studies in Adsorption. Part XI, A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanism and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids,
 Proc. 2nd Internat. Congr. Surface Activity, Vol. 3, 3973-3993, (1960)
- b.) Lang, H., Wolfum, C.,
Nuclide sorption on heterogeneous natural surfaces,

- /28/ H. Curtius, Z. Kattilparampil,
Sorption of iodine on Mg-Al-double layered hydroxide
Clay Minerals , **40** , 455 (2005)
- /29/ Das, J., Patra, B.S., Baliarsingh, N., Parida, K.M.,
Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions,
Applied Clay Science, **32** , 252 (2006)
- /30/ Khan S.A., Reman R.-U. & Khan M.A.,
Adsorption of Cs(I), Sr(II) and Co(II) on Al₂O₃,
Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **190**, 81 (1995)
- /31/ Ulibarri, M. A., Pavlovic, I., Barriga, C., Hermosín, M.C., Cornejo, J.,
Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity,
Applied Clay Science, **18** ,17 (2001)

6.4 Abkürzungen

AK HAW:	Arbeitskreis High Active Waste
BE:	Brennelement
DIDO:	Deuterium-Deuterium-Oxygenium reactor
DOC:	Dissolved Organic Carbon
FIAP:	Fraction of Inventory in Aqueous Phase
FIGP:	Fraction of Inventory in Gaseous Phase
FISP:	Fraction of Inventory in Solid Phase
FR:	Forschungsreaktor
FR-BE:	Forschungsreaktorbrennelement
FRJ-2:	Forschungsreaktor Jülich 2 Typ DIDO
FRM-II:	Forschungsreaktor München 2
FZJ:	Forschungszentrum Jülich GmbH
GGG40:	Globulärer Graphitguss
HEU:	High Enriched Uranium
LEU:	Low Enriched Uranium
LWR:	Leichtwasserreaktor
MTR:	Materialtestreaktor
MTR-BE:	Materialtestreaktor-Brennelement
NAGRA:	Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle (Schweiz)
RFR:	Rosendorfer Forschungsreaktor
SEM:	Scanning Electron Microscopy
SUR:	Siemens Unterrichtsreaktor
TOC:	Total Organic Carbon
TRIGA	Training, Research, Isotopes, General Atomics (Forschungsreaktor-Typ)
VKTA	Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V.
XRD:	X-Ray Diffraction

6.5 Liste aller verwendeten Chemikalien und Geräte

Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien hatten p.A.-Qualität und wurden von den Firmen Merck, Fluka, Aldrich oder Riedel-de Haen bezogen. Geräte

Geräte

Gerät	Bezugsquelle
Trockenschrank:	Fa. Heraeus
Ultraschall-Reinigungsgerät:	Fa. Bandelin GmbH & Co, Berlin
pH-Messgerät:	Fa. Methrom
pH- Elektrode, Ross-Einstabmesskette,:	Fa. Orion
Eh-Elektrode, kombinierte Platinelektrode	Fa. Metrohm
Photometer Cadas 100	Fa. Dr. Lange
Rasterelektronenmikroskop (REM), SEM 840 mit angeschlossener EDX-Einheit Tracor Northern 5502 (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)	Fa. Jeol
Mixerstab (T8 Ultra-Turax)	Fa. IKA-Werke
Zentrifuge Hettich EBA 3S, 8x15 Rotor	Fa. Faust
Automatische Pipette EDP, 2500 µl	Fa. Kleinfeld
Waage, Modell MP-3000	Fa. YMC Europa GmbH
Gaschromatographie: SiChromat 2 Trennsäulen: Porapak QS	Fa. Siemens
LSC-Messgerät, TRI-CARB 2770 TR/SC	Fa. Canberra-Packard

Titrationprozessor, Titrino 706	Fa. Methrom
BET (N ₂); Quantosorb Junior	Fa. Quantochrom
XRD, Stoe-Stadi-Diffraktometer, Rad.: CuK α 1; λ = 1,5405	Fa. STOE
FT-IR, Equinox	Fa. Bruker
Alpha-Spektrometrie, Gitterionisationskammer	Fa. MAB, München
Granulometer, Cilas 920	Fa. Quantachrom
ICP-OES: Elan 6100 DRC	Fa. Perkin Elmer

6.6 Unbestrahlte Brennelement-Abschnitte

Unbestrahlte metallische **UAl_x-Al**-Brennelement-Stücke mit den Abmessungen 20 x 28 x 1,5 mm wurden verwendet. Ein solcher Abschnitt besitzt im Mittel ein Gewicht von ca. 2 g. Der Gewichtsanteil für Uran-Gesamt beträgt 0,12 g, wobei 0,107g des Gewichtes ²³⁵U zuzuschreiben ist (die Anreicherung an ²³⁵U liegt bei 90%). Aluminium stellt mit 1,88 g die Restmenge.

Unbestrahlte **U₃Si₂-Al**-Brennelement-Stücke mit den Abmessungen 40 x 20 x 1,36 mm wurden verwendet. Das Gewicht beträgt im Mittel 4 g. Der Gewichtsanteil für Uran-gesamt beträgt 1,44 g, wobei ²³⁵U nur ca. 0,003 g ausmacht (²³⁵U Anreicherung liegt bei 0,21 %). Der Siliziumanteil macht ca. 0,255 g. Für Aluminium kann eine Gewichtsmenge von ca. 2,2 g angegeben werden, wobei die Mengen an Aluminium aus der AlFeNi-Deckschicht nicht berücksichtigt wurden.

6.7 Herstellung und Zusammensetzung der verwendeten Salzlauge, des Granitwassers und des Tonporenwassers

6.7.1 Lauge 2 (MgCl₂-reiche Lauge)

937,08 g Magnesiumdichloridhexahydrat wird in einen 1-L-Messkolben mit ca. 300 mL Wasser überführt, auf 80°C erwärmt und so lange gerührt, bis der größte Teil des Magnesiumchlorids gelöst ist. Dann werden 0,126 g Magnesiumsulfatheptahydrat, 4,13 g Natriumchlorid, 1,42 g Kaliumchlorid und 39,68 g Calciumdichloriddihydrat der Lösung zugefügt. Nach ca. drei Stunden wird die Lösung vollständig klar. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das restliche Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt.

Die Zusammensetzung der Lösung 2 und die Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes sind in Tabelle 34 und 35 angegeben.

Tabelle 34: Zusammensetzung der Lauge 2 bei 25°C

Salze	Konzentration [Mol/1000 Mol H ₂ O]
NaCl	1,49
KCl	0,40
MgCl ₂	97,21
CaCl ₂	5,68
CaSO ₄	0,01

Tabelle 35: Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes der Lauge 2

Temperatur [°C]	25	40	55	70	85
pH-Wert	4,52	4,17	4,14	3,97	3,61

6.7.2 Granitwasser (Äspö-Wasser)

Das Granitwasser (Typ Äspö) wurde uns direkt aus Schweden aus dem Untertagelabor in Äspö durch Herrn Dr. Christer Svemar zur Verfügung gestellt. Das Wasser wurde aus einer Tiefe von 420 m am 21.09.2004 entnommen und besitzt die in Tabelle 36 angegebenen Elementkonzentrationen, den aufgeführten pH-Wert und die entsprechende elektrische Leitfähigkeit.

Tabelle 36: Elementkonzentrationen in mg/Liter des Äspö-Wassers

Na	K	Ca	Mg	HCO ₃	Cl	SO ₄	Br	Si	Fe	Mn	Li	COND(mS/m)
1480	29,3	611	106	170	3360	325	29,8	5,63	0,843	0,59	0,407	1020

pH	F	DOC	NO ₂ _N	NO ₃ _N	NH ₄ _N	I	PO ₄ _P	Sr	S ₂
7,45	1,45	5,6	0,0003	0,0006	0,943	0,182	0,0013	5,08	0,093

6.7.3 Tonporenwasser (Mont-Terri Opalinustonwasser)

Eine Anweisung zur Herstellung von Mont-Terri Opalinustonwasser des Standard-Typs A1 wurde uns von Herrn Dr. Sven Hagemann (GRS-Braunschweig) auf Basis eines technischen Berichtes des Mont Terri Projektes (TN 99-31) zur Verfügung gestellt. Die in Tabelle 37 angegebenen Salze wurden in einem Liter deionisierten Wasser bei

Raumtemperatur in einer Inertgas-Atmosphäre gelöst. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von konz. Salzsäure bzw. konz. Natronlauge auf 7,6 eingestellt.

Tabelle 37: Salzkonzentrationen in Gramm pro Liter für den Standard-Typ A1, Mont-Terri Opalinustonwasser

NaCl	KCl	MgCl ₂ · 6 H ₂ O	CaCl ₂ · 2 H ₂ O	SrCl ₂ · 6 H ₂ O	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃
12,38 0	0,12 0	3,436	3,788	0,134	2,00	0,05

6.8 Detaillierte Beschreibung zur Aufarbeitung der sekundären Phasen

Die Fallzeiten werden mit Hilfe des Programms SediCalc berechnet. Abgetrennt werden Partikel < 2 µm. Als Partikeldichte wird ein Wert von 2,3 g/cm³ gewählt. Die Dichte der zu erwartenden sekundären Phasen liegt zwischen 1,87 g/cm³ für Lesukit, 2,06 g/cm³ für Hydrotalkit, um die 3 g/cm³ für Fe-Phasen (z.B. Akaganeit (3 g/cm³) und Goethit (3,3 – 4,3 g/cm³)) und über 5 g/cm³ für Uranphasen wie z.B. Uraninit 6,5 – 10,95 g/cm³ und Coffinit 5.1 g/cm³ (Dichtewerte aus webmineral.com).

Beispiel: Nach dem Sieben wird der Teil der Probe, der < 63 µm ist, in den Atterbergzylinder überführt und mit Wasser bzw. iso-Propanol aufgefüllt. Die Fallzeit beträgt für die Abtrennung der < 2 µm-Fraktion von Partikeln mit einer Dichte von 2,3 g/cm³ bei 20 °C und einer Fallhöhe von 25 cm für Wasser 1 Tag und 35 Minuten. Für iso-Propanol beträgt die Fallzeit aufgrund der höheren Viskosität 2 Tage, 2 Stunden und 26 Minuten. Nach dieser Fallzeit haben sich alle Partikel, die größer als 2 µm sind oder eine höhere Dichte als 2,3 g/cm³ aufweisen, unten im Atterbergzylinder abgesetzt. Die überstehende Suspension (bei 25 cm Fallhöhe etwa 450 mL), die nur noch Partikel < 2 µm und geringerer Dichte beinhaltet, wird abgelassen und gesammelt. Um das überschüssige Wasser bzw. iso-Propanol zu entfernen werden die Proben zentrifugiert und der Feststoff angereichert. Die Trocknung erfolgt im Exsikkator unter Argon.

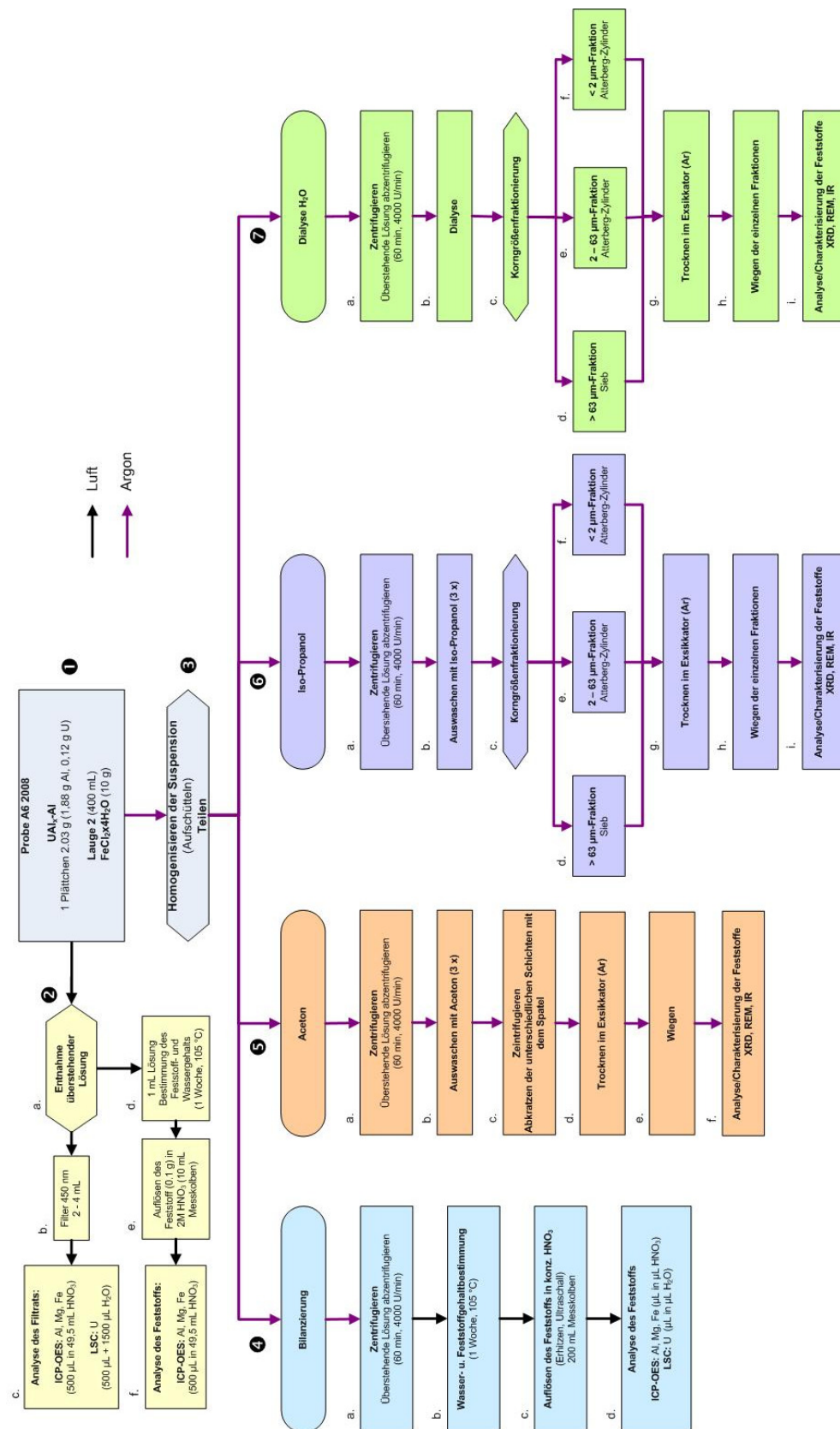


Abbildung 92: Aufarbeitung der sekundären Phasen

- a. Bei dem Ausgangsmaterial handelt es sich um die Korrosionsprodukte der Probe A6 2008 bei der ein Plättchen (2 g) eines UAl_x -Al-Brennelements mit 400 mL Lauge 2 und 10 g FeCl_2 versetzt wurde.
1. Entfernen und Analysieren der überschüssigen Lauge (gelb):
 - a. Etwa 200 mL der überschüssigen Lauge 2 oberhalb des Feststoffs werden vorsichtig mit einer Pipette abgenommen.
 - b. Ein Teil der Lauge, etwa 2 – 4 mL, wird durch einen Spritzenvorsatzfilter (450 nm) filtriert.
 - c. Es wird eine Verdünnung 1:100 (500 μL Filtrat und 49,5 ml 0,1 M HNO_3) hergestellt und die Elemente Al, Mg und Fe mittels ICP-OES analysiert. Die Messung soll zeigen, wie hoch der Anteil der gelösten Elemente in der Lauge ist, um Rückschlüsse darauf zu ziehen, wie viel des ursprünglichen Feststoffes (Al, U) gelöst wurde bzw. wie viel der sich in Lösung befundenen Elemente (Mg, Fe) in die sekundären Phasen eingebaut wurden und sich nun im Feststoff befinden. Mittels LSC-Messung wird bestimmt, ob Uran gelöst wurde.
 - d. Zur Bestimmung des Wasser- und Feststoffgehalts wird 1 mL der Lauge auf ein Uhrglas gegeben, das Gewicht bestimmt und die Probe anschließend 1 Woche bei 105 °C im Ofen getrocknet und erneut das Gewicht bestimmt.
 - e. 100 mg des getrockneten Feststoffs aus der überstehenden Lauge wird in einem 10 mL-Kolben in 2 M HNO_3 gelöst.
 - f. Es wird eine 1:100 Verdünnung hergestellt und die Elemente Al, Mg und Fe mittels ICP-OES gemessen.
2. Die verbleibende Suspension wird homogenisiert (Schütteln) und in 4 Teile geteilt.
3. Bilanzierung (blau):
 - a. Um die überschüssige Lauge zu entfernen und den Feststoff zu gewinnen, wird die Probe 60 Minuten bei 4000 U/min zentrifugiert.
 - b. Der gewonnene Feststoff wird 1 Woche bei 105 °C getrocknet, um den Wasser- und Feststoffgehalt zu bestimmen. Anhand des Wassergehalts lassen sich Rückschlüsse auf den Restanteil von Lauge 2 in der Probe und somit auf ihren Beitrag zum Feststoffanteil schließen.
 - c. Der gesamte Feststoff wird in einem 200 mL Messkolben in konzentrierter HNO_3 gelöst (Erhitzen, Ultraschall)
 - d. Die Lösung wird anschließend mittels ICP-OES auf die Elemente Al, Mg und Fe untersucht. Dazu werden 500 μL der der Lösung in 49.5 mL 0,1 M HNO_3 verdünnt (1:100 Verdünnung). Der Urangehalt wird mittels LSC bestimmt.
4. Aceton (orange):
 - a. Entfernung der Lauge durch Zentrifugieren (s.o. 4a)
 - b. 3-maliges Auswaschen der Probe mit Aceton (Zentrifuge)

- c. Mit dem Spatel werden vorsichtig die feinkörnigen Schichten (z.T. Farbunterschiede) von dem grobkörnigen Material abgekratzt
 - d. Trocknen der gewonnenen Feststoffe im Exsikkator unter Ar-Atmosphäre
 - e. Wiegen der getrockneten Feststoffe
 - f. Analyse und Charakterisierung der Feststoffe mittels XRD, REM und IR
5. Iso-Propanol (lila):
- a. Entfernung der Lauge 2 durch Zentrifugieren (s.o. 4a)
 - b. 3-maliges Auswaschen mit iso-Propanol (Zentrifuge)
 - c. Korngrößenfraktionierung in 3 Fraktionen
 - d. Die $> 63\ \mu\text{m}$ -Fraktion wird durch Siebung unter Ar-Atmosphäre abgetrennt und die restliche Suspension in einen Atterbergzylinder überführt. Dort erfolgt die Gewinnung der beiden anderen Fraktionen
 - e. Abtrennung der $2 - 63\ \mu\text{m}$ -Fraktion in iso-Propanol. Nach einer bestimmten Fallzeit haben sich alle Partikel $> 2\ \mu\text{m}$ unten im Atterbergzylinder abgesetzt
 - f. Abtrennung der $< 2\ \mu\text{m}$ -Fraktion in iso-Propanol. Die Partikel $< 2\ \mu\text{m}$ sind nach einer bestimmten Fallzeit noch in Schwebelage und können als überstehende Suspension aus dem Atterbergzylinder abgelassen werden.
 - g. Trocknen der gewonnenen Feststoffe im Exsikkator unter Ar-Atmosphäre
 - h. Wiegen der getrockneten Feststoffe
 - i. Analyse und Charakterisierung der Feststoffe mittels XRD, REM und IR
6. Dialyse H_2O (grün):
- a. Entfernung der Lauge 2 durch Zentrifugieren (4a)
 - b. Der Feststoff wird in einen Dialyseschlauch überführt und mit bidest. Wasser (Argon gesättigt) dialysiert (Chlorid-Test).
 - c. Korngrößenfraktionierung in 3 Fraktionen
 - d. $> 63\ \mu\text{m}$ -Fraktion wird durch Siebung unter Argonatmosphäre abgetrennt und die restliche Suspension in einen Atterbergzylinder überführt. Dort erfolgt die Gewinnung der beiden anderen Fraktionen
 - e. Die Abtrennung der $2 - 63\ \mu\text{m}$ -Fraktion in iso-Propanol. Vorversuche haben gezeigt, dass bei einigen Proben die Partikel in Wasser agglomerieren. Sollte dies der Fall sein, so wird das Wasser gegen Iso-Propanol ausgetauscht und für die weitere Abtrennung der Fraktionen verwendet.
 - f. Die Abtrennung der $< 2\ \mu\text{m}$ -Fraktion.
 - g. Trocknen der gewonnenen Feststoffe im Exsikkator unter Ar-Atmosphäre
 - h. Wiegen der getrockneten Feststoffe
 - i. Analyse und Charakterisierung der Feststoffe mittels XRD, REM und IR

6.9 Analytische Verfahren

6.9.1 Probenvorbereitung in den Heißen Zellen

Bei den Auslaugversuchen mit den bestrahlten Brennelementen wurde bei jeder Probenahme 5 mL entnommen. Diese 5 mL wurden sogleich unter einer Argonatmosphäre über einen 450-nm-Filter filtriert. Alsdann erfolgten eine pH- und Eh-Messung. Nach erfolgter Messung wurde aus dem Filtrat ein Milliliter entnommen und dieser mit 9 mL einer 0,1 M Salpetersäure verdünnt. Die Probe wurde anschließend aus der Heißen Zelle ausgeschleust und die nachfolgend aufgelisteten Elemente wurden bestimmt.

6.9.2 Bestimmung der Radionuklide $^{134/137}\text{Cs}$, ^{60}Co , $^{154/155}\text{Eu}$, ^{144}Ce

Eine Probe mit dem Volumen von 10 mL wurde γ -spektrometrisch vermessen. Als Ergebnis ergab sich die Aktivität des Cäsiums. Da Cäsium als Hauptaktivitätsträger Signale der anderen Radionuklide überdeckt, erfolgte eine Abtrennung des Cäsiums mit Hilfe eines Kationenaustauschers. Hierzu wurden die 10-mL-Probenlösung zu 3 g Ammoniummolybdatophosphat (AMP) gegeben und mit 6,7 mL konzentrierter Salpetersäure versetzt. Es wurde kurz geschüttelt, und nach 24 Stunden Standzeit bei Raumtemperatur erfolgte die Abtrennung des AMPs mittels Filtration (450-nm-Filter). 10 mL dieser Lösung wurden γ -spektrometrisch erneut vermessen, wobei nun die Aktivität der Radionuklide ^{60}Co , $^{154/155}\text{Eu}$, ^{144}Ce , ^{144}Pr , ^{125}Sb und ^{106}Ru bestimmt werden konnte.

6.9.3 Bestimmung von ^{90}Sr

Die Abtrennung von Strontium erfolgte mittels einer Festphasenextraktion. Dazu wurde ein Milliliter aus der Probenlösung genommen, die nach der Cäsiumabtrennung vorliegt, 100 μL einer 1000- bzw. 10000-ppm-Strontiumnitratlösung und 0,5 mL konzentrierte Salpetersäure zugesetzt. Die Probe lag dann in einer HNO_3 -Konzentration von 8 mol/L vor und hatte ein Volumen von 1,6 mL. 1000 mg Sr-ResinTM wurden mit 5 mL einer 3 M HNO_3 aufgeschlämmt und in eine 6-mL-PE-Säule überführt. Nachdem die Säule mit 5 mL einer 8 M HNO_3 konditioniert wurde, wird die Probenlösung aufgegeben. Das Probengefäß wurde mit 5 mL einer 8 M HNO_3 gespült und diese Lösung wurde auch auf die Säule gegeben. Zur Abtrennung von störenden Nukliden wurde die Säule mit 10 mL 8 M HNO_3

gewaschen, bevor das Strontium mit 10 mL einer 0,05 M HNO_3 von der Säule eluiert wurde. 1 mL des Eluates wurden dann mit einem Milliliter deionisiertem Wasser und 18 mL Instagel versetzt und der ^{90}Sr -Gehalt mittels LSC bestimmt. Nach zwei Monaten wurde das nachgewachsene ^{90}Y zur Kontrolle nachgemessen.

Zur Ausbeutebestimmung der Strontiumabtrennung wurde 1 mL des Eluates so verdünnt, dass die Aktivität der Probenlösung unter 10 Bq/mL lag. Mittels ICP-OES wurde dann die Konzentration des natürlichen Strontiums bestimmt.

6.9.4 Bestimmung von ^{99}Tc

Zur Bestimmung von ^{99}Tc wurden die Auftragslösung und die Waschlösung aus der Strontiumabtrennung vereinigt, eingedampft und anschließend mit 2 mL einer 2 M HNO_3 -Lösung aufgenommen. Die Technetiumbestimmung erfolgte durch eine Festphasenextraktion. Dazu wurden 1000 mg TEVA-ResinTM mit 5 mL 3 M HNO_3 aufgeschwemmt und in eine 6-mL-PE-Säule überführt. Anschließend wurde die Säule mit 10 mL 2 M HNO_3 konditioniert und dann wurde die Probe aufgetragen. Das Probengefäß wurde mit 5 mL einer 2 M HNO_3 gespült und auch auf die Säule aufgetragen. Nach dem Auftrag wurde zur Abtrennung der störenden Radionuklide die Säule mit 10 mL einer 2 M HNO_3 nachgewaschen. Das Technetium wurde anschließend mit 10 mL einer 8 M HNO_3 eluiert. Das Eluat wurde bis fast zur Trockene eingedampft und mit 1 mL einer 2 M HNO_3 aufgenommen. Diese Lösung wurde mit 1 mL deionisiertem Wasser und 18 mL Szintillationsgel versetzt und der Technetiumgehalt mittels LSC bestimmt.

6.9.5 Bestimmung von ^3H

In ein hohes 50-mL-Becherglas wurden 9 mL deionisiertes Wasser und 0,1 mL Probelösung (aus einer ausgeschleusten Parallelprobe) gegeben. Dann wurde eine Glasdreifußapparatur eingesetzt, das Becherglas mit einem Uhrglas abgedeckt und mit einem Magnetrührer die Lösung auf maximal 70 °C erwärmt. Innerhalb von 5 bis 6 Stunden sammeln sich in der Glasdreifußapparatur ca. 2 bis 3 mL Lösung. Diese Lösung enthält nur Tritium in Form von HTO als Radionuklid. 2 mL der Lösung wurden mit 18 mL Instagel versetzt. Im Anschluss erfolgte eine LSC-Messung.

6.9.6 Bestimmung der alpha-Nuklide

Je nach Probenherkunft und Nachweisempfindlichkeit wurden unterschiedliche Verfahren eingesetzt.

Abtrennung von Am/Cm und U/Pu mittels Festphasenextraktion

1 mL der cäsiumfreien Probenlösung oder 50 µl der Originalprobe wurden mit 50 bis 100 mBq ^{243}Am , 50 mBq ^{233}U und 50 bis 100 mBq ^{236}Pu versetzt. Anschließend wurde die Lösung auf eine HNO_3 -Konzentration von 3 mol/L eingestellt mit 100 µl einer 1M Eisen(II)sulfamatlösung und 50µl einer 0,1 M Hydroxylaminhydrochloridlösung versetzt. Nach einer Wartezeit von 10 min wurde 100µL einer 0,1 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung und 100 µL einer 1 M NaNO_2 -Lösung hinzu gegeben.

500 mg TRU-Resin™ wurden in 5 mL einer 3 M HNO_3 aufgeschlämmt und in eine 6-mL-PE-Säule überführt. Zur Reinigung wurde die Säule mit 10 mL 0,05 M HNO_3 versetzt und dann mit 10 mL 3 M HNO_3 konditioniert. Anschließend wurde die Probenlösung aufgegeben. Zur Abtrennung der Spaltprodukte und der Salzfracht wurde die Säule mit 10 mL einer 3 M HNO_3 gewaschen. Mit 10 mL einer 4 M HCl wurden die Elemente Americium und Curium eluiert. Anschließend können die auf der Säule verbliebenen Aktiniden mit einer 0,5 M Oxalsäurelösung eluiert werden. Die Eluate wurden eingeeengt und die Aktiniden mittels Elektrodeposition in ges. Amoniumchloridlösung auf einer hochglanzpolierten, verchromten Messingplatte abgeschieden. Die Elektrolysezeit beträgt ca. 1 h bei einer Stromstärke von 1,2 Ampere. Da die Oxalsäure die Elektrodeposition störte, wurde sie durch mehrmaliges Abrauchen mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ zerstört.

Extraktion von Plutonium mit TTA

Zur Abtrennung von Plutonium mit TTA (Thenoyltrifluoraceton) wurde 1 mL der cäsiumfreien Probenlösung auf eine HNO_3 -Konzentration von 1 mol/L eingestellt und zur Qualifizierung eine entsprechende Menge an ^{236}Pu als Tracer zugegeben. Dann wurde durch Zugabe von 32 mg FeCl_2 und 50 µL einer 2,5 M Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung das gesamte Plutonium in die Oxidationsstufe +3 überführt. Nach einer Wartezeit von ca. 10 min wurde das Plutonium durch Zugabe von 200 µL einer 2,5 M NaNO_2 -Lösung zu Pu(IV) oxydiert. Aus dieser Lösung wurde das Pu(IV) mit 2 mL einer 0,5 M TTA-Lösung in Xylol extrahiert. Aus 1 mL der organischen Phase wurde dann das Plutonium mit 1 mL einer 8M HNO_3 reextrahiert. 0,5 mL der HNO_3 -Lösung wurden dann auf einem Edelmetalltarget mit einem IR-Strahler eingedampft. Das Target wurde anschließend α -spektrometrisch vermessen.

Extraktion von Neptunium mittels TTA

Zur Abtrennung von Neptunium mit TTA (Thenoyltrifluoracetone) wurde 1 mL der cäsium-freien Probenlösung auf eine HNO_3 -Konzentration von 1 mol/L eingestellt. Dann wurde durch Zugabe von 32 mg FeCl_2 und 50 μL einer 2,5 M Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung das gesamte Neptunium in die Oxidationsstufe +4 überführt. Aus dieser Lösung wurde das Np(IV) mit 2 mL einer 0,5 M TTA-Lösung in Xylol extrahiert. Aus 1 mL der organischen Phase wurde dann das Neptunium mit 1 mL 8 M HNO_3 reextrahiert. 0,5 mL der HNO_3 -Lösung wurden dann auf einem Edelmetalltarget mit einem IR-Strahler eingedampft. Das Target wurde anschließend α -spektrometrisch vermessen.

Extraktion von Uran, Plutonium, Americium und Curium mittels Extraktion mit TOPO

Je nach Dosisleistung der Probe wurden zwischen 0,1 und 1 mL Probenlösung entnommen. Mit konzentrierter Salpetersäure und Wasser wurde die Probenlösung auf 10 mL verdünnt, wobei die Molarität an Salpetersäure ca. 7 M sein musste. Diese 10 mL Probenlösung wurde dreimal mit je einem Milliliter TOPO (Trioctylphosphinoxid, 0,25 M in n-Heptan) extrahiert. Anschließend wurde ein Aliquot der organischen Phase auf einem Edelmetalltarget aufgedampft und α -spektrometrisch vermessen. Die wässrige Phase wurde mit Natronlauge auf eine Salpetersäurekonzentration von 0,4 M eingestellt. Es erfolgte im Anschluss ein identisches Extraktionsverfahren mit TOPO. Ein Aliquot der organischen Phase wurde eingedampft und aus der α -spektrometrischen Messung ließen sich dann die Aktivitäten der Radionuklide ^{241}Am , ^{244}Cm , und ^{237}Np bestimmen.

Bestimmung von Americium und Curium mittels Extraktion mit CMPO

Zur Bestimmung des Americiums und Neptuniums wurden aus 1 mL cäsiumfreier Probenlösung die Aktiniden mit einer Lösung von 0,25 m/L CMPO und 0,75 m/L TBP in Heptan extrahiert. 1 mL der organischen Phase wurden auf einem 20-cm-Edelmetalltarget eingedampft und α -spektrometrisch vermessen. Aus dem Summenpeak für ^{241}Am und ^{238}Pu sowie ^{237}Np und ^{234}U wurde der bekannte Anteil an Plutonium und Uran aus der TOPO-Extraktion abgezogen.

Direkte Abscheidung und Messung der Aktiniden

50 μL der unverdünnten Originalprobenlösung wurden in 5 mL gesättigte Ammoniumchloridlösung gegeben und mit 50 bis 100 mBq ^{243}Am und 50 bis 100 mBq ^{236}Pu versetzt. Die Aktiniden werden mittels Elektrodeposition in ges. Ammoniumchloridlösung auf einer hochglanzpolierten, verchromten Messingplatte abgeschieden. Die Elektrolysezeit beträgt ca. 1 h bei einer Stromstärke von 1,2 A. Die abgeschiedene Probe wurde dann mit einem Oberflächensperrschichtdetektor vermessen. Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist zum einen eine gute Probenpräparation, damit das Spektrum eine

ausreichend hohe Auflösung hat. Zum anderen muss die Nuklidverteilung zwischen ^{238}Pu und $^{239/240}\text{Pu}$ genau bekannt sein, da ^{241}Am von ^{238}Pu im Alphaspektrum überlagert wird. Da das Verhältnis der verschiedenen Plutoniumisotope chemisch nicht verändert werden kann, kann von dem Summenpeak aus ^{241}Am und ^{238}Pu der Plutoniumanteil subtrahiert werden. Das Verhältnis von ^{238}Pu zu $^{239/240}\text{Pu}$ wurde zuvor in abgetrennten Plutoniumproben bestimmt. Damit diese Subtraktionsmethode hinreichend genaue Ergebnisse liefert, sollten die einzelnen Peaks mindestens 100 Counts beinhalten. Besser ist eine Anzahl von 500 bis 1000 Impulsen. Damit ergaben sich Messzeiten von 12 bis 24 Stunden je nach Nuklidkonzentration.

$$\text{G. 1: } \text{CPS } (^{241}\text{Am}) = \text{CPS } (^{241}\text{Am} + ^{238}\text{Pu}) - \text{CPS}(^{239/240}\text{Pu}) * V$$

$$\text{G. 2: } V = \text{CPS } (^{238}\text{Pu}) / \text{CPS } (^{239/240}\text{Pu})$$

6.10 Bestrahlte Brennelemente

Zum Einsatz kamen zwei unterschiedliche Brennelement-Typen. Ein Brennelement-Typ besitzt als Brennstoff eine metallische Uran-Aluminium-Dispersion und wurde im Forschungsreaktor DIDO (Abbildung 95) des Forschungszentrums Jülich verwendet. Der zweite Brennelement-Typ besitzt als Brennstoff eine U_3Si_2 -Aluminium Dispersion und wird im Münchener Forschungsreaktor FRM-II (Abbildung 94) eingesetzt wird.

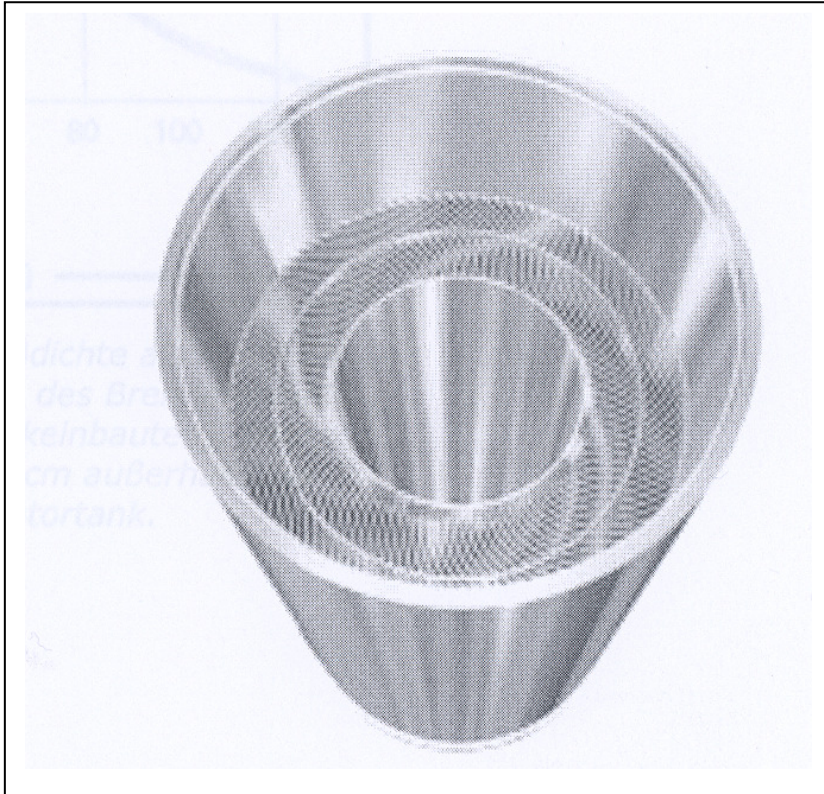


Abbildung 93. Darstellung eines Brennelementes aus dem FRM-II Reaktor

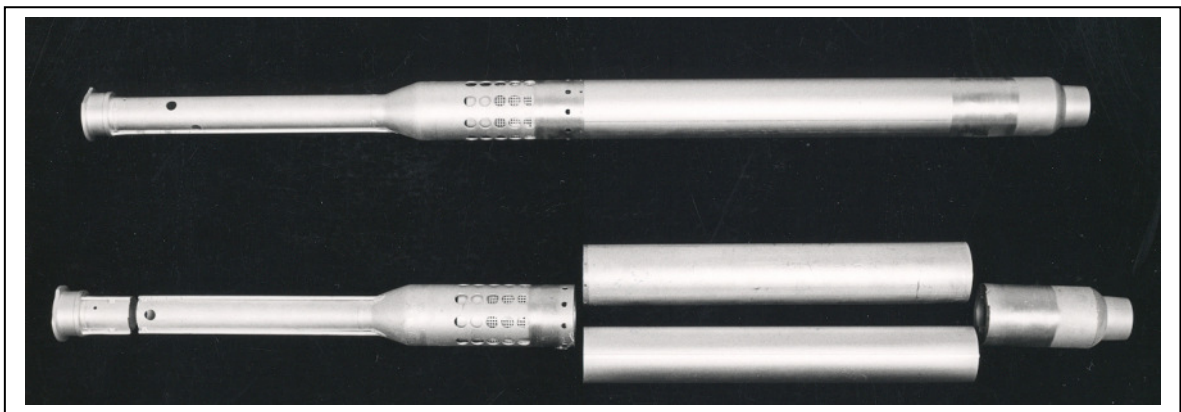


Abbildung 94: Darstellung eines DIDO-Brennelementes im ursprünglichen (oben) und im geschnittenen Zustand (unten)

6.10.1 Metallischer UAl_x -Al-Brennstoff-Typ

Das Brennelement mit metallischem UAl_x -Al-Brennstoff kann wie folgt charakterisiert werden:

Der Brennstoff macht 20 Gewichtsprozent des Brennelementes aus und ist mit einem 80%-igen ^{235}U -Anteil als hochangereichert zu klassifizieren. Die Gesamtdicke einer Brennelementplatte von 1,36 mm ergibt sich dadurch, dass 0,6 mm Brennstoff beidseitig mit jeweils 0,38 mm Aluminium verpresst werden. Drei solcher Platten werden dann gebogen und zu einem Rohr verschweißt. Vier konzentrische Rohre mit unterschiedlichen Durchmessern bilden mit Kopf- und Fußstück ein tubulares Brennelement. Nach Abtrennung der Kopf- und Endstücke haben die Rohre eine Länge von 62 cm. Aus dem inneren Brennstoffrohr, welches einen Innendurchmesser von 6,38 cm hat, wurden für die Experimente drei Rohrstücke geschnitten. Jedes Rohrstück wurde dann wiederum in fünf Ringe zerteilt, aus denen die für die Versuche verwendeten Brennelementabschnitte mit den Maßen 20 mm x 40 mm x 1,36 mm geschnitten wurden. Ein solcher Brennelementabschnitt wiegt im Durchschnitt 3,4 g, wobei Aluminium mit ca. 3,15 g die höchste Gewichtsmenge ausmacht. Die Uran-Gesamtmenge kann mit 0,193 g angegeben werden, wobei ^{235}U alleine 0,154 g ausmacht.

In Tabelle 38 sind die in einem Brennelementstreifen wesentlich, vorhandenen Radionuklide aufgelistet. Den Angaben liegen gammaspektrometrische Messungen und Berechnungen (Origen) zugrunde.

Tabelle 38 Radionuklidinventar eines Brennelementstreifens im Zeitverlauf über 15 Jahre, Entladung: 17.06.1990, Abbrand: 54%, Aktivitätsangaben in Bq

Nuklid	Entladung 17.06.1990 Aktivität in Bq	nach 1 Jahr Aktivität in Bq	nach 5 Jahren Aktivität in Bq	nach 15 Jahren Aktivität in Bq
H-3	2,10E+05	1,98E+05	1,58E+05	9,02E+04
U-234	5,00E+02	5,17E+02	5,88E+02	7,53E+02
U-235	1,15E+04	1,15E+04	1,15E+04	1,15E+04
U-236	3,97E+04	3,97E+04	3,97E+04	3,97E+04
U-238	7,90E+02	7,90E+02	7,90E+02	7,90E+02
Np-237	5,42E+03	7,91E+03	7,91E+03	7,92E+03
Pu-238	5,21E+06	6,35E+06	6,15E+06	5,69E+06
Pu-239	2,11E+06	2,40E+06	2,39E+06	2,39E+06
Pu-240	1,34E+06	1,34E+06	1,34E+06	1,34E+06
Pu-241	1,98E+08	1,89E+08	1,56E+08	9,70E+07
Am-241	1,08E+04	3,19E+05	1,41E+06	3,36E+06
Cm-244	1,79E+04	1,73E+04	1,48E+04	1,01E+04
Se-79	4,42E+04	4,42E+04	4,42E+04	4,42E+04
Kr-85	1,46E+09	1,37E+09	1,06E+09	5,56E+08
Sr-90	1,19E+10	1,16E+10	1,05E+10	8,21E+09
Y-90	1,19E+10	1,16E+10	1,05E+10	8,21E+09
Zr-93	3,76E+05	3,80E+05	3,80E+05	3,80E+05
Tc-99	1,55E+06	1,66E+06	1,66E+06	1,66E+06
Ru-106	2,18E+10	1,10E+10	7,09E+08	7,46E+05
Rh-106	1,93E+11	1,10E+10	7,09E+08	7,46E+05
I-129	2,02E+03	2,37E+03	2,37E+03	2,37E+03
Cs-134	2,59E+09	1,85E+09	4,83E+09	1,67E+07
Cs-135	4,80E+03	5,78E+03	5,78E+03	5,78E+03
Cs-137	1,18E+10	1,15E+10	1,05E+10	8,36E+09
Ce-144	3,69E+11	1,52E+11	4,32E+09	5,91E+05
Pr-144	4,95E+11	1,52E+11	4,32E+09	5,91E+05
Eu-152	8,41E+04	7,97E+04	6,44E+04	3,78E+04
Eu-154	1,22E+08	1,13E+08	8,16E+07	3,64E+07
Eu-155	3,36E+07	2,92E+07	1,64E+07	3,87E+06

6.10.2 Uransilizid-Brennstoff-Typ

Aus dem Forschungszentrum Geesthacht wurden uns bestrahlte U_3Si_2 -Brennstoffplatten (Abbrand: 63%) zur Verfügung gestellt. Diese Platten wurden am 13.03.1985 in den Reaktor eingesetzt und am 11.10. 1986 aus dem Reaktor entnommen. Eine Brennstoffplatte hat die Abmessungen von 200 mm x 60 mm x 1,27 mm, wobei die Abmessungen der inneren Brennstoffzone mit 180 mm x 50 mm x 0,51 mm anzugeben sind. Rahmen und Deckblech sind aus dem Werkstoff AlMg2. Der eigentliche Brennstoff besteht aus U_3Si_2 (^{235}U ist mit ca. 19,75 % angereichert), welcher mit Al verpresst und dann mit AlMg2 umhüllt wurde. Aus einer solchen Platte wurden aus der Brennstoffzone insgesamt 8 Plättchen mit den Maßen 40 mm x 20 mm x 1,27 mm geschnitten.

Tabelle 39: Aktivitätsangaben (Bezugsdatum: 11.10.1986) Gamma-Messungen

Proben-plättchen	Gewicht in g	Maße in mm	Co-60 in Bq	Cs-134 in Bq	Cs-137 in Bq	Eu-154 in Bq
1	4,484	40 x 20 x 1,37	7,74E+06	1,13E+10	1,74E+10	3,37E+08
2	4,421	40 x 20 x 1,37	1,55E+08	1,04E+10	1,61E+10	3,16E+08
3	4,485	40 x 20 x 1,37	1,05E+08	1,01E+10	1,71E+10	3,27E+08
4	4,474	40 x 20 x 1,37	7,08E+07	1,09E+10	1,70E+10	3,36E+08
5	4,535	40 x 20 x 1,37	6,08E+07	1,00E+10	1,58E+10	3,05E+08
6	4,601	40 x 20 x 1,37	6,25E+07	9,92E+09	1,68E+10	3,20E+08
7	4,557	40 x 20 x 1,37	7,78E+07	9,42E+09	1,64E+10	3,16E+08
8	4,647	40 x 20 x 1,37	6,59E+07	1,04E+10	1,79E+10	3,43E+08
Mittelwert	4,5255		7,57E+07	1,03E+10	1,68E+10	3,25E+08

Das Gewicht eines Plättchens kann im Durchschnitt mit ca. 4,3 g angegeben werden. Insgesamt sind in jedem Plättchen dann 1,279 g U, 2,66 g Al und 0,134 g Si nach der Bestrahlung (Bezugsdatum: 11.10.1986) enthalten. Die Plättchen wurden einer gamma-spektrometrischen Messungen unterzogen und diese Messdaten sind in Tabelle 13 aufgeführt. In Tabelle sind die Werte aus den Abbrandberechnungen zusammengestellt.

Tabelle 40: Radionuklide pro Uransilizid-Brennelementstreifen

U3Si2-Al		
Probenstreifen		
Discharge: 11.10. 1986		
Nuklide	Halbwerts	Aktivität
	zeiten	in
	[Tage]	Bq in
		2009
		pro
		Streifen
H3	4,51E+03	4,13E+07
U232	2,52E+04	4,83E+02
U233	5,82E+07	6,98E+00
U234	8,97E+07	6,76E+05
U235	2,57E+11	1,58E+04
U236	8,55E+09	1,31E+05
U238	1,63E+12	2,65E+04
NP237	7,82E+08	5,32E+04
PU238	3,20E+04	1,51E+08
PU239	8,81E+06	3,98E+07
PU240	2,40E+06	3,74E+07
PU241	5,24E+03	1,76E+09
PU242	1,36E+08	4,49E+04
AM241	1,58E+05	1,20E+08
AM243	2,69E+06	1,47E+05
CM242	1,63E+02	6,80E+04
CM244	6,61E+03	6,01E+04
Se-79	4,12E+08	2,65E+05
KR85	3,92E+03	8,23E+08
SR90	1,05E+04	1,81E+10
Y90	2,67E+00	1,81E+10
TC99	7,82E+07	4,68E+06
I129	5,73E+09	8,08E+03
CS134	7,54E+02	1,19E+07
CS137	1,10E+04	1,01E+05
CE144	2,85E+02	7,29E+02
PR144	1,20E-02	7,29E+02
EU154	3,14E+03	1,89E+08
EU155	1,77E+03	1,97E+07

Jül-4333
Oktober 2010
ISSN 0944-2952